

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
Programa de Pós-Graduação em Química

MARTIN SCHWELLBERGER BARBOSA

CARACTERIZAÇÃO DE ESTRUTURAS DE ÓXIDO DE ESTANHO MODIFICADO  
COMO SENSORES DE GASES

Araraquara  
2015

MARTIN SCHWELLBERGER BARBOSA

CARACTERIZAÇÃO DE ESTRUTURAS DE ÓXIDO DE ESTANHO MODIFICADO  
COMO SENSORES DE GASES

Dissertação apresentada ao Instituto de  
Química como requisito para a obtenção  
do título de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi

Co-Orientador: Prof. Dr. José Arana Varela

Araraquara

2015

FICHA CATALOGRÁFICA

|       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| B238c | <p>Barbosa, Martin Schwellberger</p> <p>Caracterização de estruturas de óxido de estanho modificado como sensores de gases / Martin Schwellberger Barbosa. – Araraquara : [s.n], 2015</p> <p>132 f. : il.</p> <p>Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química</p> <p>Orientador: Marcelo Ornaghi Orlandi</p> <p>Coorientador: José Arana Varela</p> <p>1. Nanotecnologia. 2. Catálise. 3. Gases – absorção e adsorção. 4. Nanopartículas. 5. Detectores. I. Título</p> |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Elaboração: Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara  
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

MARTIN SCHWELLBERGER BARBOSA

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 27 de fevereiro de 2015.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi - (Orientador)  
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Prof. Dr. Walter Katsumi Sakamoto  
Faculdade de Engenharia / UNESP / Ilha Solteira - SP



Prof. Dr. Juan Carlos Gonzáles Pérez  
Instituto de Ciências Exatas / UFMG / Belo Horizonte – MG

*Dedico este trabalho aos meus pais,  
Ariela e Ricardo, meu irmão Eric e ao meu  
amigo Anderson R. F. Batista (em  
memória).*

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer aos meus pais e irmão, pela companhia e apoio ao acreditarem e investirem nos meus sonhos.

Ao orientador professor Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi pelas oportunidades proporcionadas, assim como a orientação e exemplo.

Ao co-orientador professor Dr. José Arana Varela pelas oportunidades e orientação.

Ao meu colega Me. Pedro Henrique Suman, pela coordenação de algumas análises realizadas neste trabalho, assim como sua tutoria ao longo de todo o projeto.

Aos demais colegas e funcionários do grupo LIEC, pelo companheirismo, auxílio ao longo dos experimentos e discussões valiosas.

À professora Dra. Clara Santato e os demais integrantes do grupo de Materiais Eletroativos Avançados da Escola Politécnica de Montreal, pela oportunidade de estágio que proporcionou uma nova abordagem no decorrer do trabalho.

Ao professor Dr. Harry Tuller, por permitir a realização de caracterizações diversas nas instalações do grupo de Eletrocerâmicas e Física de Cristais da instituição Massachusetts Institute of Technology.

À Noelle, pelo carinho e parceria.

À FAPESP, pela concessão da bolsa de mestrado.

À UNESP, em especial o programa de pós-graduação em Química (IQ-CAr) e o CNPq por proporcionarem a realização deste trabalho e a pró-reitoria de pesquisa (PROPE) por proporcionar a realização da etapa deste projeto no exterior.

## RESUMO

Sensores de gases são tecnologias baseadas em materiais que apresentam mudança em alguma propriedade física mensurável que varia com a presença de um gás analito, de forma que a variação na propriedade pode ser relacionada a presença e concentração do gás analisado. A busca por materiais capazes de possibilitar a construção de sensores mais eficientes, assim como o estudo da natureza dessas interações foi a principal motivação desse trabalho. O trabalho consistiu em realizar uma modificação superficial em estruturas de monóxido de estanho com duas morfologias distintas, por meio da deposição de nanopartículas de metais nobres (Pt, Pd, Ag) na sua superfície (decoreção superficial), e estudar o efeito catalítico proporcionado por esse tipo de modificação. Os materiais de monóxido de estanho foram sintetizados por meio da redução carbotérmica em atmosfera inerte e os materiais com morfologias distintas foram separados por meio de decantação. Para a decoreção, utilizou-se o método químico redutivo *self-assembly* em que as estruturas foram adicionadas a dispersões de nanopartículas dos metais de interesse, e submetidas a um programa de aquecimento. As dispersões de nanopartículas metálicas foram preparadas pelo processo de redução poliol, em reações de redução a partir de sais, com Etilenoglicol e PVP. As análises por SEM e TEM mostraram que as partículas se depositaram sobre a superfície das estruturas das nanoestruturas, de forma dispersa. A caracterização elétrica simultânea das estruturas puras e modificadas em atmosfera de ar sintético e com H<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e CO permitiu o estudo destas como sensores de gases. Observou-se variações na resistividade das estruturas modificadas e puras assim como diferenças na sensibilidade para esses gases indicando que os metais atuaram como catalisadores para a interação com os gases redutores (CO e H<sub>2</sub>) e como desativantes para a interação com o NO<sub>2</sub>, evidenciando que os fenômenos de sensibilização eletrônica e química podem estar ocorrendo nas estruturas modificadas. Caracterizações por espectroscopia de impedância possibilitaram o aprofundamento no estudo desses processos, de forma que um modelo para explicar o efeito dos modificadores foi proposto.

**Palavras-chave:** Funcionalização. Nanotecnologia. Sensores de gás.

## ABSTRACT

Gas Sensors are technology based on materials that have a measurable physical propriety that changes in the presence of a specific gas. The search for materials that will allow the design of efficient gas sensors, and allow the understanding of those interactions were the main motivation behind this study. The project consisted in the functionalization of the surface of tin monoxide based materials with noble metals nanoparticles (Pt, Pd and Ag) and study the effect caused by this kind of surface modification. The tin monoxide materials were synthetized by carbothermal reduction, in inert atmosphere conditions. The surface modification was achieved by a wet chemical rout, by adding metallic nanoparticles dispersions to the oxides and submitting the mixture to a thermal treatment. The metallic nanoparticles dispersions were synthetized by the poliol reduction process, through chemical reduction reactions using the correspondents' salts, ethylene glycol and PVP as precursors. SEM and TEM analysis of the modified structures indicate that the nanoparticles were deposited over the oxides surface, with good dispersion. Electrical characterization on both pure and modified structures in synthetic air and in the presence of multiple gases ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}$ ) allowed the characterization of the samples as gas sensors. There were differences in the electrical characteristics of the different samples and their sensitivities were altered by the surface modification, indicating that the nanoparticles were acting as catalysts in the interaction of the oxide with reducing gases ( $\text{H}_2$  and  $\text{CO}$ ) and as deactivators in the interaction with  $\text{NO}_2$ , suggesting that chemical and electrical sensitization are happening. Electrochemical Impedance Spectroscopy was used to further investigate those processes, so that a model for the effects caused by the modifiers could be proposed.

**Keywords:** Functionalization, Nanotechnology, Gas Sensors.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|                                                                                                                                                                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1: Esquema genérico de operação de um sensor de gases .....                                                                                                                                          | 25 |
| Figura 2: Resultados para sensor de NO <sub>2</sub> baseado em estruturas de SnO : a)<br>Seletividade b) Sinal do sensor em função do tempo para um<br>programa de exposição .....                          | 28 |
| Figura 3: Mecanismos para o processo de catálise que modificadores<br>superficiais metálicos provocam na interação entre um óxido e um<br>gás: a) Sensibilização eletrônica. b) Sensibilização química..... | 30 |
| Figura 4: Fórmula estrutural do polímero polivinilpiecolidona (PVP).....                                                                                                                                    | 34 |
| Figura 5: Sistema de forno tubular utilizado para a síntese dos materiais. ....                                                                                                                             | 36 |
| Figura 6: Mapa de temperatura do tubo de alumina utilizado para a síntese das<br>nanestruturas de monóxido de estanho, para uma temperatura<br>nominal de 1135 °C .....                                     | 36 |
| Figura 7: Esquema do sistema para as sínteses de dispersões de<br>nanopartículas metálicas, pelo método de redução poliol .....                                                                             | 38 |
| Figura 8: Fotografias do meio reacional da síntese das nanopartículas de<br>paládio em solução: a) no momento da introdução dos reagentes b)<br>após 9h de síntese. ....                                    | 40 |
| Figura 9 Fotografias do meio reacional da síntese das nanopartículas de platina<br>em solução: a) no momento da introdução dos reagentes b) após 11h<br>de síntese .....                                    | 40 |
| Figura 10: Fotografias do meio reacional da síntese das nanopartículas de<br>prata em solução: a) no momento da introdução dos reagentes b)<br>após 40h de síntese .....                                    | 41 |
| Figura 11: Eletrodos interdigitais de platina em substrato de alumina, utilizados<br>para as medidas sensoras. ....                                                                                         | 43 |
| Figura 12: Câmara utilizada para as caracterizações dos materiais como<br>sensores de gases. a) Câmara e sistema de aquecimento b)<br>Circuitos de eletrodos interdigitais conectados. ....                 | 45 |
| Figura 13: Fotografia dos materiais obtidos nas paredes do tubo de alumina no<br>final da síntese carbotérmica: a) Material de aspecto marrom. b)<br>Material de aspecto cinza.....                         | 46 |
| Figura 14: Difratoograma do material de coloração marrom. ....                                                                                                                                              | 47 |

|                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 15: Imagens de FEG-SEM do material de coloração marrom: a e b)<br>Imagens de baixa magnificação do material concentrado. c) Disco<br>micrométrico em detalhe d) Nanofita em detalhe .....                                              | 48 |
| Figura 16: Imagem de HR-TEM de estruturas de SnO em forma de nanofitas.<br>No detalhe, o padrão de difração de elétrons.....                                                                                                                  | 49 |
| Figura 17: Imagem de HR-TEM de uma estrutura de SnO em forma de disco.<br>No detalhe, o padrão de difração de elétrons.....                                                                                                                   | 50 |
| Figura 18: Imagens de FEG-SEM dos materiais após processo de<br>sedimentação: a) Sobrenadante. b) Precipitado.....                                                                                                                            | 51 |
| Figura 19: Difrátogramas dos materiais após processo de sedimentação: a)<br>Precipitado. b) Sobrenadante.....                                                                                                                                 | 51 |
| Figura 20: Imagens FEG-SEM das partículas de Pd obtidas. ....                                                                                                                                                                                 | 52 |
| Figura 21: Imagens FEG-SEM das partículas de Pt obtidas. ....                                                                                                                                                                                 | 53 |
| Figura 22: Imagens FEG-SEM das partículas de Ag obtidas. ....                                                                                                                                                                                 | 53 |
| Figura 23: Imagem de HR-TEM de nanopartículas de Pd. No detalhe, o padrão<br>de difração de elétrons. ....                                                                                                                                    | 54 |
| Figura 24: Imagem de TEM de nanopartículas de Pt. No detalhe, o padrão de<br>difração de elétrons. ....                                                                                                                                       | 55 |
| Figura 25: Imagens de FEG-SEM das estruturas de SnO após serem<br>submetidas ao processo de decoração utilizando a solução de<br>nanopartículas de Pd. a) Estruturas em forma de discos b) Estruturas<br>em forma de fitas.....               | 56 |
| Figura 26: Análise de EDS das estruturas de SnO em forma de discos após<br>serem submetidas ao processo de decoração utilizando a solução de<br>nanopartículas de Pd. a) Imagens de FEG-SEM b) Espectro de<br>energia dispersiva pontual..... | 57 |
| Figura 27: Análise de EDS das estruturas de SnO em forma de fitas após<br>serem submetidas ao processo de decoração utilizando a solução de<br>nanopartículas de Pd. a) Imagens de FEG-SEM b) Espectro de<br>energia dispersiva pontual.....  | 57 |
| Figura 28: Difrátograma de raios X das estruturas de SnO em forma de discos<br>após serem submetidas ao processo de decoração utilizando a<br>solução de nanopartículas de Pd .....                                                           | 58 |

|                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 29: Imagem de HR-TEM de uma nanofita de SnO decorada com Pd. No detalhe: a) distância planar encontrada para as nanopartículas de Pd b) distância interplanar encontrada para a superfície da fita. ....                            | 59 |
| Figura 30: Imagens de FEG-SEM das estruturas de SnO após serem submetidas ao processo de decoração utilizando a solução de nanopartículas de Pt. a) Estruturas em forma de discos b) Estruturas em forma de fitas.....                     | 60 |
| Figura 31: Análise de EDS das estruturas de SnO em forma de fitas após serem submetidas ao processo de decoração utilizando a solução de nanopartículas de Pt. a) Imagens de FEG-SEM b) Espectro de energia dispersiva pontual.....        | 60 |
| Figura 32: Imagem de HR-TEM de uma nanofita de SnO decorada com Pt. No detalhe: a) distância planar encontrada para as nanopartículas de Pt b) distância interplanar encontrada para a superfície da fita. ....                            | 62 |
| Figura 33: Imagem de HR-TEM de um disco de SnO decorado com Pt. No detalhe: a) distância planar encontrada para as nanopartículas de Pt b) distância interplanar encontrada para a superfície da fita. ....                                | 63 |
| Figura 34: Imagens de FEG-SEM das estruturas de SnO após serem submetidas ao processo de decoração utilizando a solução de nanopartículas de Ag.....                                                                                       | 64 |
| Figura 35: Imagem de HR-TEM da borda de uma estrutura de SnO em forma de disco decorado com Pd. No detalhe: a) distância planar encontrada para a nanopartículas de Pt b) distância interplanar encontrada para a superfície da fita. .... | 65 |
| Figura 36: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de discos, puras e modificadas para exposição ao gás H <sub>2</sub> , a 150 °C.....                                                                                              | 66 |
| Figura 37: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de discos, puras e modificadas para exposição ao gás H <sub>2</sub> , a 200 °C. ....                                                                                             | 66 |
| Figura 38: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de discos, puras e modificadas para exposição ao gás H <sub>2</sub> , a 250 °C. ....                                                                                             | 67 |
| Figura 39: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de discos, puras e modificadas para exposição ao gás H <sub>2</sub> , a 300 °C. ....                                                                                             | 67 |
| Figura 40: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de discos, puras e modificadas para exposição ao gás H <sub>2</sub> , a 350 °C. ....                                                                                             | 68 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 41: Sinal do sensor máximo obtido para as estruturas de SnO em forma de discos, puras e modificadas, em função da temperatura, para exposição ao gás H <sub>2</sub> em diferentes concentrações: a) 20 ppm b) 50 ppm c) 100 ppm d) 200 ppm e) 500 ppm e f) 1000 ppm ..... | 69 |
| Figura 42: Modelo de estrutura de bandas proposto por Yamazoe et al, para descrever o efeito de sensibilização eletrostática promovido pela modificação com Ag na superfície de SnO <sub>2</sub> .....                                                                           | 71 |
| Figura 43: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas para exposição ao gás H <sub>2</sub> , a 200 °C. ....                                                                                                                                    | 72 |
| Figura 44: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas para exposição ao gás H <sub>2</sub> , a 250 °C. ....                                                                                                                                    | 73 |
| Figura 45: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas para exposição ao gás H <sub>2</sub> , a 300 °C. ....                                                                                                                                    | 73 |
| Figura 46: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas para exposição ao gás H <sub>2</sub> , a 350 °C. ....                                                                                                                                    | 74 |
| Figura 47: Sinal do sensor máximo obtido para as estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas, em função da temperatura, para exposição ao gás H <sub>2</sub> em diferentes concentrações: a) 20 ppm b) 50 ppm c) 100 ppm d) 200 ppm e) 500 ppm e f) 1000 ppm .....  | 75 |
| Figura 48: Tempo de resposta (a) e tempo de recuperação (b) para as medidas sensoras para H <sub>2</sub> , para as estruturas em em forma de discos puras e modificadas na temperatura de 300 °C. ....                                                                           | 77 |
| Figura 49: Tempo de resposta (a) e tempo de recuperação (b) para as medidas sensoras para H <sub>2</sub> , para as estruturas em em forma de fitas puras e modificadas na temperatura de 300 °C .....                                                                            | 77 |
| Figura 50: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de discos para exposição ao gás NO <sub>2</sub> , a 200 °C.: ....                                                                                                                                                      | 78 |
| Figura 51: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de discos para exposição ao gás NO <sub>2</sub> , a 250 °C.: ....                                                                                                                                                      | 79 |
| Figura 52: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de discos para exposição ao gás NO <sub>2</sub> , a 300 °C.:.....                                                                                                                                                      | 79 |
| Figura 53: Representação do mecanismo proposto para a interação entre o gás NO <sub>2</sub> e a superfície do SnO, em altas e baixas temperaturas de operação. ....                                                                                                              | 80 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 54: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas para exposição ao gás NO <sub>2</sub> , a 100 °C.: .....                                                                                                                           | 81 |
| Figura 55: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas para exposição ao gás NO <sub>2</sub> , a 150 °C.: .....                                                                                                                           | 81 |
| Figura 56: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas para exposição ao gás NO <sub>2</sub> , a 200 °C.: .....                                                                                                                           | 82 |
| Figura 57: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas para exposição ao gás NO <sub>2</sub> , a 250 °C.: .....                                                                                                                           | 82 |
| Figura 58: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas para exposição ao gás NO <sub>2</sub> , a 300 °C. ....                                                                                                                             | 83 |
| Figura 59: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas para exposição ao gás NO <sub>2</sub> , a 350 °C .....                                                                                                                             | 83 |
| Figura 60: Sinal do sensor máximo obtido para as estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas, em função da temperatura, para exposição ao gás NO <sub>2</sub> em diferentes concentrações: a) 2 ppm b) 5 ppm c) 10 ppm d) 20 ppm e) 50 ppm e f) 100 ppm ..... | 84 |
| Figura 61: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de discos, puras e modificadas para exposição ao gás CO, a 100 °C.....                                                                                                                                           | 86 |
| Figura 62: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de discos, puras e modificadas para exposição ao gás CO, a 150 °C.....                                                                                                                                           | 86 |
| Figura 63: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de discos, puras e modificadas para exposição ao gás CO, a 250 °C.....                                                                                                                                           | 87 |
| Figura 64: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de discos, puras e modificadas para exposição ao gás CO, a 300 °C.....                                                                                                                                           | 87 |
| Figura 65: Sinal do sensor máximo obtido para as estruturas de SnO em forma de discos, puras e modificadas, em função da temperatura, para exposição ao gás CO em diferentes concentrações: a) 20 ppm b) 50 ppm c) 100 ppm d) 200 ppm e) 500 ppm e f) 1000 ppm .....       | 88 |
| Figura 66: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas para exposição ao gás CO, a 100 °C.....                                                                                                                                            | 90 |
| Figura 67: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas para exposição ao gás CO, a 150 °C.....                                                                                                                                            | 90 |
| Figura 68: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas para exposição ao gás CO, a 200 °C.....                                                                                                                                            | 91 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 69: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas para exposição ao gás CO, a 250 °C.....                                                                                                                                     | 91  |
| Figura 70: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas para exposição ao gás H <sub>2</sub> , a 300 °C. ....                                                                                                                       | 92  |
| Figura 71: Sinal do sensor máximo obtido para as estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas, em função da temperatura, para exposição ao gás CO em diferentes concentrações: a) 20 ppm b) 50 ppm c) 100 ppm d) 200 ppm e) 500 ppm e f) 1000 ppm ..... | 93  |
| Figura 72: Tempo de resposta (a) e tempo de recuperação (b) para as medidas sensoras para CO, para as estruturas em forma de discos puros e modificadas na temperatura de 100 °C. ....                                                                              | 94  |
| Figura 73: Tempo de resposta (a) e tempo de recuperação (b) para as medidas sensoras para CO, para as estruturas em forma de fitas modificadas na temperatura de 100 °C. ....                                                                                       | 94  |
| Figura 74: Sinal do sensor das estruturas em forma de discos, na presença de H <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> e CO, em concentração igual a 100 ppm, na temperatura de trabalho de 250 °C.....                                                                      | 95  |
| Figura 75: Sinal do sensor das estruturas em forma de discos, na presença de H <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> e CO, em concentração igual a 100 ppm, na temperatura de trabalho de 300 °C.....                                                                      | 96  |
| Figura 76: Sinal do sensor das estruturas em forma fitas, na presença de H <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> e CO, em concentração igual a 100 ppm, na temperatura de trabalho de 250 °C.....                                                                          | 97  |
| Figura 77: Sinal do sensor das estruturas em forma de discos, na presença de H <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> e CO, em concentração igual a 100 ppm, na temperatura de trabalho de 300 °C.....                                                                      | 97  |
| Figura 78: Espectroscopia de impedância, para as amostras de discos puras, em atmosfera de: a) ar sintético b) H <sub>2</sub> 50 ppm c) CO 50 ppm d) NO <sub>2</sub> 50 ppm .....                                                                                   | 100 |
| Figura 79: Espectroscopia de impedância, para as amostras de fitas puras, em atmosfera de: a) ar sintético b) H <sub>2</sub> 50 ppm c) CO 50 ppm d) NO <sub>2</sub> 50 ppm .....                                                                                    | 101 |
| Figura 80: Circuito equivalente proposto para as análises de EIS realizadas nas estruturas de SnO em formas de discos e de fitas. ....                                                                                                                              | 102 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 81: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de discos puras, para atmosfera de ar sintético a 200 °C. ....            | 103 |
| Figura 82: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de discos puras, para atmosfera de CO (50 ppm) a 100 °C.....              | 103 |
| Figura 83: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de discos puras, para atmosfera de H <sub>2</sub> (50 ppm) a 300 °C. .... | 104 |
| Figura 84: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de discos puras, para atmosfera de NO <sub>2</sub> (50 ppm) a 200 °C..... | 105 |
| Figura 85: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de fitas puras, para atmosfera de ar sintético a 200 °C .....             | 106 |
| Figura 86: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de fitas puras, para atmosfera de CO (50 ppm) a 100 °C.....               | 106 |
| Figura 87: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de fitas puras, para atmosfera de H <sub>2</sub> (50 ppm) a 300 °C. ....  | 107 |
| Figura 88: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de fitas puras, para atmosfera de NO <sub>2</sub> (50 ppm) a 200 °C.....  | 107 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 89: Espectroscopia de impedância, para as amostras de discos modificados com Pd, em atmosfera de: a) ar sintético b) H <sub>2</sub> 50 ppm c) CO 50 ppm d) NO <sub>2</sub> 50 ppm. ....                                                                                               | 109 |
| Figura 90: Espectroscopia de impedância, para as amostras de fitas modificadas com Pd, em atmosfera de: a) ar sintético b) H <sub>2</sub> 50 ppm c) CO 50 ppm d) NO <sub>2</sub> 50 ppm .....                                                                                                | 109 |
| Figura 91: Circuito equivalente proposto para as análises de EIS realizadas nas estruturas de SnO em formas de discos e de fitas modificados com Pd. ....                                                                                                                                    | 111 |
| Figura 92: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de discos modificados com Pd, para atmosfera de ar sintético a 200 °C. ....             | 112 |
| Figura 93: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de discos modificadas com Pd, para atmosfera de CO (50 ppm) a 200 °C.....               | 112 |
| Figura 94: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de discos modificadas com Pd, para atmosfera de H <sub>2</sub> (50 ppm) a 300 °C .....  | 112 |
| Figura 95: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de discos modificadas com Pd, para atmosfera de NO <sub>2</sub> (50 ppm) a 200 °C ..... | 113 |
| Figura 96: Figura x: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de fitas modificadas com Pd, para atmosfera de ar sintético a 200 °C...       | 115 |
| Figura 97: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de fitas modificadas com Pd, para atmosfera de CO (50 ppm) a 200 °C.....                | 116 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 98: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de fitas modificadas com Pd, para atmosfera de H <sub>2</sub> (50 ppm) a 300 °C .....   | 116 |
| Figura 99: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de discos modificadas com Pd, para atmosfera de NO <sub>2</sub> (50 ppm) a 200 °C ..... | 116 |
| Figura 100: Espectroscopia de impedância, para as amostras de fitas modificadas com Ag, em atmosfera de: a) ar sintético b) H <sub>2</sub> 50 ppm c) CO 50 ppm d) NO <sub>2</sub> 50 ppm .....                                                                                               | 118 |
| Figura 101: Espectroscopia de impedância, para as amostras de fitas modificadas com Ag, em atmosfera de: a) ar sintético b) H <sub>2</sub> 50 ppm c) CO 50 ppm d) NO <sub>2</sub> 50 ppm .....                                                                                               | 119 |
| Figura 102: Circuito equivalente proposto para as análises de EIS realizadas nas estruturas de SnO em formas de discos modificados com Ag.....                                                                                                                                               | 120 |
| Figura 103: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de discos modificadas com Ag, para atmosfera de ar sintético a 200 °C. ....            | 121 |
| Figura 104: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de discos modificadas com Ag, para atmosfera de ar sintético a 200 °C. ....            | 121 |
| Figura 105: Circuito equivalente proposto para as análises de EIS realizadas nas estruturas de SnO em formas de fitas modificadas com Ag. ....                                                                                                                                               | 122 |
| Figura 106: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de fitas modificadas com Ag, para atmosfera de ar sintético a 200 °C .....             | 123 |
| Figura 107: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de fitas modificadas com Ag, para atmosfera de CO (50 ppm) a 200 °C.....               | 123 |

Figura 108: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de fitas modificadas com Ag, para atmosfera de H<sub>2</sub> (50 ppm) a 300 °C .....124

Figura 109: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de discos modificadas com Ag, para atmosfera de NO<sub>2</sub> (50 ppm) a 200 °C .....124

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                               |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 1: Concentração máxima de exposição para gases nocivos, conforme consta no guia de recomendação EH40/2005.....                                                                         | 24  |
| Tabela 2: Sinal do sensor das estruturas em forma de discos, na presença de H <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> e CO, em concentração igual a 100 ppm, na temperatura de trabalho de 300 °C..... | 99  |
| Tabela 3: Constantes dos elementos do circuito para o circuito equivalente proposto para as análises de EIS realizadas nas estruturas de SnO em formas de discos puras. ....                  | 102 |
| Tabela 4: Constantes dos elementos para o circuito equivalente proposto para as análises de EIS realizadas nas estruturas de SnO em formas de fitas puras. ....                               | 106 |
| Tabela 5: Constantes dos elementos do circuito para o circuito equivalente proposto para as análises de EIS realizadas nas estruturas de SnO em formas de discos modificadas com Pd .....     | 111 |
| Tabela 6: Constantes dos elementos do circuito para o circuito equivalente proposto para as análises de EIS realizadas nas estruturas de SnO em formas de fitas modificadas com Pd .....      | 115 |
| Tabela 7: Constantes dos elementos do circuito para o circuito equivalente proposto para as análises de EIS realizadas nas estruturas de SnO em formas de discos modificados com Ag. ....     | 120 |
| Tabela 8: Constantes dos elementos do circuito para o circuito equivalente proposto para as análises de EIS realizadas nas estruturas de SnO em formas de fitas modificadas com Ag. ....      | 123 |

## SUMÁRIO

|            |                                                                                        |           |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b>   | <b>INTRODUÇÃO</b>                                                                      | <b>22</b> |
| <b>2</b>   | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>                                                           | <b>24</b> |
| <b>2.1</b> | <b>Sensores de Gases</b>                                                               | <b>24</b> |
| <b>2.2</b> | <b>Sensores de gases baseados em óxidos de metais semicondutores nanoestruturados</b>  | <b>26</b> |
| 2.2.1      | Monóxido de Estanho                                                                    | 27        |
| <b>2.3</b> | <b>Decoração Superficial</b>                                                           | <b>29</b> |
| 2.3.1      | Métodos químicos redutivos e Método Self-Assembly                                      | 31        |
| <b>2.4</b> | <b>Síntese de Nanopartículas Metálicas</b>                                             | <b>32</b> |
| 2.4.1      | Redução Poliol                                                                         | 33        |
| <b>3</b>   | <b>METODOLOGIA</b>                                                                     | <b>35</b> |
| <b>3.1</b> | <b>Síntese dos materiais nanoestruturados de monóxido de estanho</b>                   | <b>35</b> |
| <b>3.2</b> | <b>Síntese das dispersões de nanopartículas metálicas</b>                              | <b>37</b> |
| 3.2.1      | Síntese da dispersão de nanopartículas de paládio                                      | 38        |
| 3.2.2      | Síntese da dispersão de nanopartículas de platina                                      | 39        |
| 3.2.3      | Síntese da dispersão de nanopartículas de prata                                        | 39        |
| <b>3.3</b> | <b>Procedimento para a decoração superficial das nanoestruturas</b>                    | <b>41</b> |
| <b>3.4</b> | <b>Caracterização Morfológica e Estrutural</b>                                         | <b>42</b> |
| 3.4.1      | Difração de Raios X (DRX)                                                              | 42        |
| 3.4.2      | Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (FEG-SEM)                        | 42        |
| 3.4.3      | Espectroscopia por dispersão em energia de raios X (EDS)                               | 42        |
| 3.4.4      | Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HR-TEM)                       | 43        |
| <b>3.5</b> | <b>Caracterização dos materiais como sensores de gases</b>                             | <b>43</b> |
| <b>3.6</b> | <b>Caracterização de propriedades elétricas por espectroscopia de impedância (EIS)</b> | <b>45</b> |
| <b>4</b>   | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>                                                          | <b>46</b> |
| <b>4.1</b> | <b>Caracterização morfológica e estrutural</b>                                         | <b>46</b> |
| 4.1.1      | Nanoestruturas de SnO puras                                                            | 46        |
| 4.1.2      | Dispersões de nanopartículas metálicas                                                 | 52        |
| 4.1.3      | Nanoestruturas decoradas                                                               | 55        |
| <b>4.2</b> | <b>Caracterização das nanoestruturas como sensores de gás</b>                          | <b>65</b> |
| 4.2.1      | Caracterização das nanoestruturas como sensores de H <sub>2</sub>                      | 65        |

|            |                                                                                        |            |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.2.2      | Caracterização das nanoestruturas como sensores de NO <sub>2</sub>                     | 77         |
| 4.2.3      | Caracterização das nanoestruturas como sensores de CO                                  | 85         |
| 4.2.4      | Seletividade                                                                           | 95         |
| <b>4.3</b> | <b>Caracterização de Propriedades Elétricas por Espectroscopia de Impedância (EIS)</b> | <b>98</b>  |
| 4.3.1      | Caracterização EIS para as nanoestruturas não decoradas                                | 100        |
| 4.3.2      | Caracterização EIS para as nanoestruturas decoradas com Pd                             | 108        |
| 4.3.3      | Caracterização EIS para as nanoesturas estruturas decoradas com Ag                     | 117        |
| <b>5</b>   | <b>CONCLUSÕES</b>                                                                      | <b>126</b> |
| <b>6</b>   | <b>ETAPAS FUTURAS</b>                                                                  | <b>127</b> |
|            | <b>REFERÊNCIAS</b>                                                                     | <b>128</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

Uma das áreas de maior interesse na pesquisa científica e desenvolvimento de tecnologias é a nanociência, ou seja, o estudo de materiais que possuem alguma dimensão na ordem de poucos nanômetros ( $10^{-9}\text{m}$ ). Isso se deve ao potencial que esses materiais apresentam para aplicações diversas; dois exemplos relevantes incluem a aplicações de fenômenos superfície (catálise, sensores, conversão solar, etc.) devido a sua grande área superficial e aplicações para materiais eletroativos (semicondutores, dispositivos, memórias, etc.) devido a sua capacidade de aproveitar efeitos mecânico-quânticos para a modulação de suas propriedades elétricas.

Uma abordagem recente no estudo de materiais nanoestruturados é a *funcionalização* ou *modificação superficial*, em que trabalha-se na superfície de determinados materiais por meio de processos físicos ou químicos, de forma a acentuar os efeitos desejados ou a obtenção de novos efeitos. No caso das modificações químicas, é possível a combinação de dois ou mais materiais, para a obtenção de uma interface, usada como estratégia na engenharia para aplicações específicas.

O desafio de lidar com os impactos ambientais provocados pelo uso da matriz energética e o desenvolvimento industrial é um dos problemas que pode ser abordado com a ajuda de materiais nanoestruturados na área da poluição atmosférica. Os materiais sensores são materiais que possuem alguma propriedade física mensurável, que varia na presença de um gás analito de interesse. Essa variação permite a construção de *sensores de gases*, uma tecnologia que a utiliza para monitorar a concentração do gás analisado. Busca-se, nessa linha, materiais que são capazes de detectar pequenas concentrações, de maneira rápida e confiável. Vários materiais derivados de óxidos semicondutores nanoestruturados cumprem essas condições, por meio da monitoração das suas propriedades elétricas em função da concentração do analito. Avanços recentes mostraram que a modificação superficial desses materiais, principalmente com a adição de novas fases catalisadoras, permitem que essas propriedades sejam refinadas para se obter materiais otimizados para esse fim.

Desta forma, o objetivo deste trabalho é propor a modificação superficial de nanoestruturas de monóxido de estanho, por meio da deposição de nanopartículas

de metais nobres (Ag, Pd e Pt), e estudar o efeito que essa modificação promove nas respostas sensoras para a detecção dos gases  $H_2$ , CO e  $NO_2$ .

Este trabalho está dividido em quatro partes. Na primeira parte – revisão bibliográfica – é feita uma revisão geral sobre os tópicos abordados (sensores de gases, sensores de semicondutores nanoestruturados, modificação superficial e técnicas de modificação e síntese de nanopartículas). Na segunda parte – metodologia – descreve-se os procedimentos utilizados para os experimentos realizados, nas etapas de síntese, caracterização estrutural e caracterização elétrica. Na parte 3 – resultados e discussão – são apresentados os principais resultados obtidos, incluindo a caracterização das estruturas de monóxido de estanho, a sua modificação com nanopartículas metálicas e as caracterizações elétricas em regime de corrente contínua e alternada, utilizadas como parâmetro para a caracterização sensora e sua discussão. Na parte 4 – conclusões – são expostas as principais conclusões obtidas neste trabalho, assim como propostas para trabalhos futuros.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Sensores de gases

Os avanços tecnológicos e industriais trazem consigo uma série de desafios, incluindo uma busca por um uso adequado dos recursos naturais e da matriz energética, minimizando o impacto ambiental associado a essa exploração. Um significativo elemento desse impacto tem sua origem na emissão de gases nocivos, tanto ao meio ambiente quanto a saúde das pessoas sujeitas a exposição.

Alguns desses gases são tão nocivos que mesmo exposições em baixas concentrações, na ordem de poucas partes por milhão (ppm) já são perigosas, conforme pode ser observado na Tabela 1, retirada da publicação EH40/2005<sup>1</sup>, que lista as normas para a exposição máxima permitida para alguns dos gases comuns em ambientes industriais e em resíduos na Inglaterra:

Tabela 1: Concentração máxima de exposição para gases nocivos, conforme consta no guia de recomendação EH40/2005.

| <b>Substância</b>                             | <b>Exposição de longo termo (8hr por período)/ppm</b> | <b>Exposição por curto tempo (15 min por período)/ppm</b> |
|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| <b>Monóxido de carbono (CO)</b>               | 30                                                    | 200                                                       |
| <b>Dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>)</b> | 3.5                                                   | -                                                         |
| <b>Cloro (Cl<sub>2</sub>)</b>                 | -                                                     | 1,5                                                       |
| <b>Dióxido de Carbono( CO<sub>2</sub>)</b>    | 5000                                                  | 15000                                                     |
| <b>Sulfeto de Hidrogênio (H<sub>2</sub>S)</b> | 5                                                     | 10                                                        |

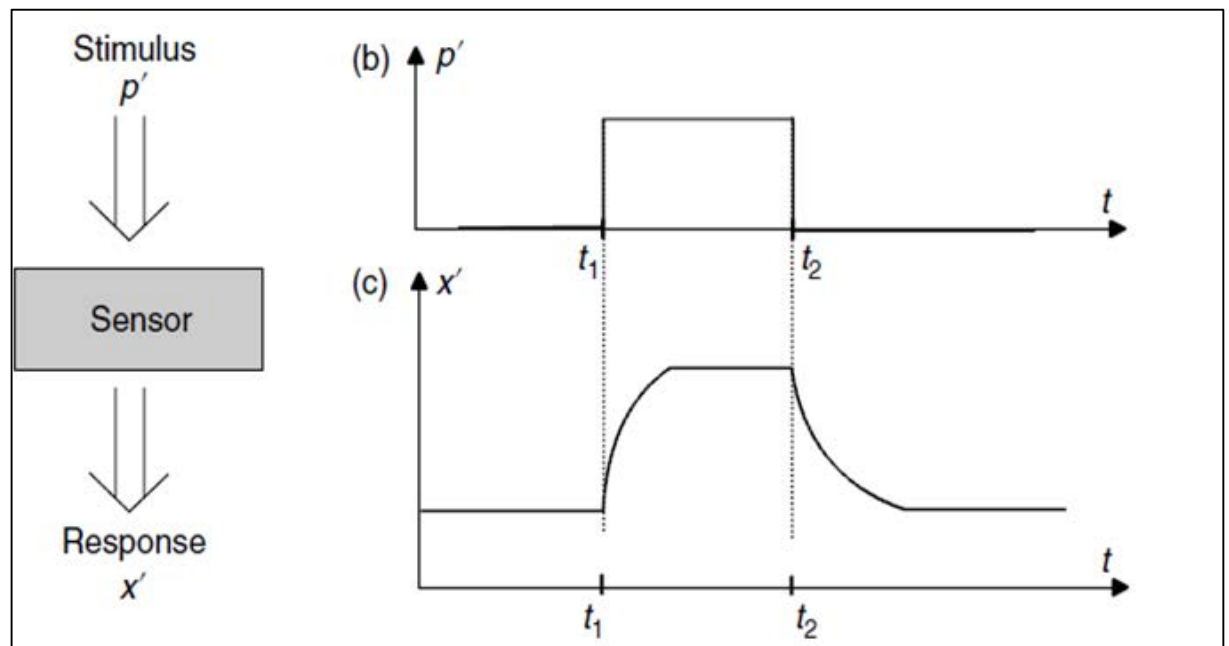
Fonte (1)

Nesse contexto, a criação de detectores práticos e confiáveis para medir as concentrações desses gases, que possam ser operados em diversas condições ambientais e na presença de interferentes, desperta cada vez mais interesse.

Um sensor de gás é uma tecnologia baseada em um material que interage por meio de processos físicos ou químicos com o gás de interesse, alterando alguma propriedade mensurável, de forma que a variação na propriedade pode ser

associada a presença e a concentração do gás detectado. Alguns exemplos incluem variações nas propriedades elétricas (condutividade elétrica ou resistência específica, por exemplo), ópticas (alteração na cor do material) ou de massa (frequência de ressonância<sup>2</sup>).

Figura 1: Esquema genérico de operação de um sensor de gases



Fonte (2)

As características desejadas em um sensor de gás incluem:

**Sensibilidade:** A menor quantidade do gás analito que o sensor apresenta resposta confiável. Alguns gases apresentam tamanho grau de toxidez que existe interesse para determinar a sua presença em quantidades tão baixas quanto PPM ou PPB.

Uma maneira de definir a sensibilidade (S) matematicamente é pela variação de sinal (y) com a variação da concentração (x) :

$$S = \frac{dy}{dx} \quad (1)$$

**Seletividade:** A capacidade de detectar uma pequena quantidade de moléculas específicas em uma matriz repleta de outras espécies químicas, tais como os componentes da atmosfera. Para os sensores apresentarem aplicações práticas na detecção de um gás, uma elevada seletividade é necessária.

Matematicamente, a seletividade (Q) pode ser definida como a razão entre a sensibilidade do gás de interesse (sinal  $y'$ , concentração  $x'$ ) com a variação total de componentes (sinal  $y$ , concentração  $x$ ):

$$Q(\%) = 100 * \frac{\left(\frac{dy'}{dx'}\right)}{\left(\frac{dy}{dx}\right)} \quad (2)$$

Tempo de Resposta: O tempo necessário para que o sensor apresente a resposta correspondente a variação na concentração do gás. Um bom sensor irá apresentar um tempo baixo de resposta, permitindo a medição em questão de poucos segundos.

Estabilidade: A resposta deve ser confiável após um número de medidas e uma pequena variação nas condições de medição.

## 2.2 Sensores de gases baseados em óxidos de metais semicondutores nanoestruturados

Uma das classes mais estudadas para o desenvolvimento de sensores são os óxidos de metais semicondutores<sup>3</sup> (do inglês, metal oxide semiconductor, MOS). Nesses materiais, a presença de um gás oxidante ou redutor interagindo física ou quimicamente com a sua superfície altera a quantidade de portadores de carga (buracos para semicondutores tipo p e elétrons para semicondutores tipo n) disponíveis ou a sua facilidade de condução de forma que a condutividade elétrica do material é modificada. Um material tipo p, por exemplo, tem um aumento na sua condutividade elétrica ao interagir com um gás oxidante (disponibilidade de buracos aumentada) enquanto um semicondutor tipo n apresenta uma diminuição na sua condutividade ao ser exposto a um gás oxidante (diminuição na disponibilidade de elétrons). Os óxidos semicondutores possuem também a vantagem de permitirem a engenharia de materiais nanoestruturados (com pelo menos uma dimensão na escala de poucos nanômetros), que permite o ajuste de efeitos mecânico quânticos e de superfície para aprimorar as propriedades sensoras desejadas. Exemplos de sensores de gases baseados em óxidos de metais semicondutores nanoestruturados incluem nanofitas de  $\text{WO}_3$ <sup>4</sup> e  $\text{SnO}_2$ <sup>5</sup>, nanofios de  $\text{In}_2\text{O}_3$ <sup>6</sup>, nanofilmes de  $\text{CuO}$ <sup>7</sup> e  $\text{ZnO}$ <sup>8</sup> e partículas de  $\text{TiO}_2$ <sup>9</sup>.

Para esse tipo de sensor, uma grandeza diretamente utilizada para a discussão da sensibilidade é o *sinal do sensor*, comumente definido como uma razão entre

resistência do material no dispositivo na ausência de um gás analito (expresso como  $R_0$ ) e a resistência na presença desse gás (expresso como  $R_{gás}$ ) ou vice-versa. Para um semicondutor tipo n, essas relações podem ser expressas conforme as equações 3 e 4<sup>2</sup>:

$$S_{oxi} = \frac{R_{gás}}{R_0} \quad (3)$$

$$S_{red} = \frac{R_0}{R_{gás}} \quad (4)$$

$S_{oxi}$  é definido como o sinal do sensor ao interagir com gases oxidantes e  $S_{red}$  como o sinal do sensor ao interagir com gases redutores. Nota-se que, por essa definição, o sinal de sensor é sempre um valor maior ou igual a um.

O tempo de resposta para esse tipo de sensor pode ser calculado como o intervalo de tempo decorrido entre o início da exposição ao gás, e o momento em que a variação da resistência atinge 90% do valor da estabilização, como descrito na equação:

$$t_{resposta} = t_{(R_0 + 0,9*[R_{gás} - R_0])} - t_{(R_0)} \quad (5)$$

Em que  $R_0$  é o valor da resistência no momento da exposição ao gás e  $R_{gás}$  é o valor da resistência medido após a estabilização. De maneira análoga, o tempo de recuperação pode ser calculado como o intervalo de tempo decorrido entre o fim da exposição ao gás e o momento em que a resistência elétrica atinge 90% do valor da resistência inicial, como descrito na equação:

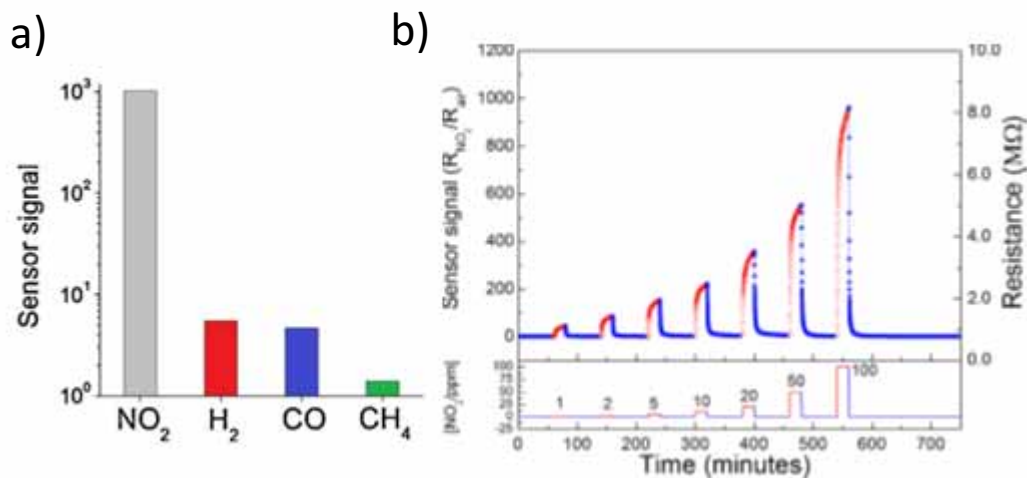
$$t_{resposta} = t_{(R_0 + 0,9*[R_0 - R_{gás}])} - t_{(gás)} \quad (6)$$

### 2.2.1 Monóxido de estanho

Os óxidos de estanho ( $SnO$ ,  $SnO_2$  e  $Sn_3O_4$ ) se destacam devido a elevada resposta a gases de grande interesse, tanto de natureza oxidante quanto redutora<sup>10</sup>. O princípio do mecanismo de interação entre os óxidos de estanho e os gases oxidantes envolve a quimisorção promovida pela reação entre essas espécies e os elétrons condutores na superfície do óxido (interação de semicondutor tipo n)<sup>11</sup>. Já o mecanismo de interação com gases redutores envolve, além da interação direta com a superfície, a reação desses gases com espécies oxidantes adsorvidas na superfície do óxido, principalmente espécies de oxigênio molecular ou atômico, que são adsorvidas em temperaturas entre 100 °C e 500 °C<sup>11</sup>.

O padrão da literatura para sensor de gases é o óxido de estanho (IV) (dióxido de estanho,  $\text{SnO}_2$ ), mas resultados recentes publicados por Suman et al.<sup>12</sup> demonstraram que derivados do óxido de estanho (II), (monóxido de estanho,  $\text{SnO}$ ), apresentaram respostas muito promissoras para a detecção desses gases, com destaque para a detecção de  $\text{NO}_2$ , mesmo na presença de interferentes comuns.

Figura 2: Resultados para sensor de  $\text{NO}_2$  baseado em estruturas de  $\text{SnO}$  : a) Seletividade b) Sinal do sensor em função do tempo para um programa de exposição



Fonte: (12)

Apesar do monóxido de estanho ser tipicamente descrito como um semicondutor tipo p com *bandgap* entre 2,5eV e 3,6 eV esses resultados apresentam um comportamento de sensor semicondutor tipo n, com aumento na resistência elétrica quando exposto a uma gás oxidante ( $\text{NO}_2$ ). Esse fenômeno ainda não foi elucidado completamente, mas uma explicação proposta atribui esse comportamento a deficiência de oxigênio presente na estrutura.

O óxido de estanho (II) pode ser formado pelo processo de síntese por **redução carbotérmica**, um método químico de evaporação no qual uma fonte de carbono (grafite, negro de fumo, nanotubos de carbono, etc.) é misturada ao óxido que se deseja estudar com o intuito de auxiliar na sua evaporação. Nesse tipo de síntese ocorre o processo de sublimação-transporte-condensação do material e este método tem a vantagem de proporcionar o crescimento de materiais nanoestruturados utilizando temperaturas de síntese inferiores quando comparadas às temperaturas utilizadas para os processos convencionais de evaporação. Isso

ocorre por que a maioria dos óxidos possui uma maior pressão de vapor quanto menor seu estado de oxidação<sup>13</sup>. Os materiais obtidos por esse processo encontram-se em duas principais estruturas, formadas simultaneamente: nanofitas e microdiscos. Os microdiscos apresentaram diâmetros variáveis entre 0,1 e 2  $\mu\text{m}$  enquanto as nanofitas possuem largura na escala de 1 nm e comprimento na ordem de centenas de nanômetros.

### 2.3 Decoração superficial

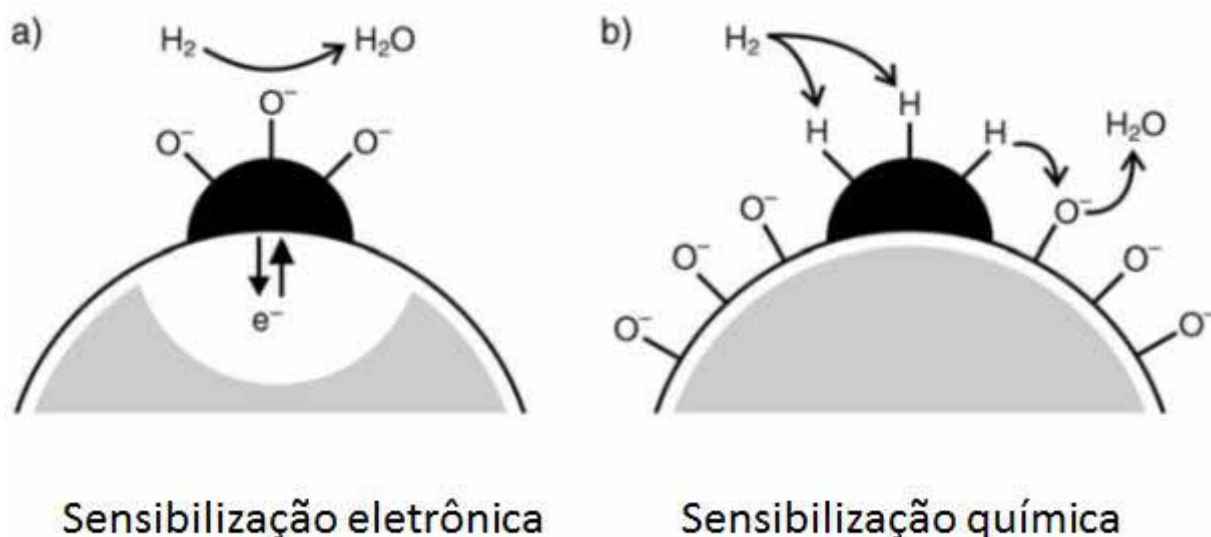
As características dos sensores de óxidos de metais semicondutores podem ser aprimoradas por meio de modificações na superfície dos materiais com um metal ou outro composto, de forma que a resposta seja alterada em função de mudanças estruturais possíveis. Entre elas, destacam-se a formação de sítios catalíticos, mudanças de fase e composição, mudanças de estequiometria, mudanças no tamanho e forma do material, entre outros. No caso específico da criação de sítios catalíticos na superfície do material, por meio da adição de outra fase, a modificação recebe o nome de modificação superficial ou simplesmente **decoreção**<sup>14</sup>.

Os chamados metais nobres (Pt, Pd, Au, Ag) são muito estudados para a decoreção de materiais sensores, por conta dos variados efeitos que provocam nas interações gás-superfície, melhorando, muitas vezes, a sensibilidade, seletividade e tempo de resposta<sup>15</sup>. Essa catálise ocorre por meio de dois principais mecanismos, a sensibilização química e a sensibilização eletrônica.

A **sensibilização química** ocorre por meio de um derramamento de cargas (efeito conhecido em inglês como *spillover*) entre a superfície do óxido e a partícula do metal, criando uma região em que a reação de interação entre o material e o gás é catalisada (Figura 3 b) e promovendo a migração de intermediários adsorvidos em seguida, de forma que a região catalisadora fica livre para reagir novamente.

Na **sensibilização eletrônica**, o metal atua retirando elétrons da superfície do óxido, criando uma região deficiente em elétrons próxima a interface, que terá a reação facilitada principalmente com gases redutores (Figura 3 a)<sup>16</sup>.

Figura 3: Mecanismos para o processo de catálise que modificadores superficiais metálicos provocam na interação entre um óxido e um gás: a) Sensibilização eletrônica. b) Sensibilização química



Fonte (16)

A prata (Ag) é estudada como modificador para sensores de  $SnO_2$ , promovendo sensibilização eletrônica com os estados oxidados AgO e Ag<sub>2</sub>O. Exemplos existem na literatura de sensores baseados em  $SnO_2$  que tiveram sua sensibilidade aumentada para etileno, NO<sub>2</sub><sup>17</sup> e H<sub>2</sub><sup>18</sup>. Sensores baseados em  $SnO_2$  modificados com platina (Pt) demonstraram aumento nas propriedades sensoras para a detecção de H<sub>2</sub> e CO, por processos atribuídos principalmente a sensibilização química. O paládio (Pd) apresenta efeitos sobre as propriedades sensoras por meio dos dois mecanismos<sup>19</sup> em sensores de  $SnO_2$ , ao promover sensibilização química em sensores de H<sub>2</sub><sup>20 21</sup> e CO<sup>31</sup> mas também apresentar características de sensibilização eletrônica em sensores de O<sub>2</sub><sup>22</sup>.

Os resultados desses trabalhos indicam que alguns fatores influenciam na magnitude com que os efeitos de decoração influenciam na resposta sensora. Partículas pequenas possuem maior área superficial logo a diminuição do tamanho das partículas catalisadoras favorece o mecanismo de sensibilização química, possibilitando uma maior área de contato entre o gás analito e a superfície dos catalisadores. A dispersão das partículas na superfície do óxido é um fator importante pois em ambos os mecanismos o efeito catalítico do modificador é

limitado a um curto alcance próximo a zona de deposição (zona afetada pelo spillover ou depleção de cargas). A homogeneidade no tamanho das partículas catalisadoras influencia no entrelaçamento das bandas de condução e zonas de spillover. Um controle sobre a concentração de aditivos na superfície dos materiais é importante, pois os aditivos em excesso podem mudar as propriedades elétricas do material ou obstruírem o contato entre o material e o gás, prejudicando ou comprometendo as propriedades sensoras<sup>14</sup>.

Existem diversas formas de promover a deposição de metais na superfície de óxidos, cada uma com instrumentação específica, assim como vantagens e desvantagens. Os métodos de Fotodeposição consistem em imergir o óxido em uma solução iônica do metal desejado, previamente preparada, e incidir radiação de comprimento de onda específico (IV, UV, luz visível) para promover a redução do íon sobre a superfície do material. Exemplos dessa aplicação incluem a deposição de Pt sobre  $\text{SnO}_2$ <sup>23</sup> deposição de Pt e Pd sobre  $\text{In}_2\text{O}_3$ <sup>24</sup> e a deposição de Pd sobre  $\text{ZnO}$ <sup>25</sup>. Os métodos de processamento sol-gel consistem em duas etapas reacionais em meio líquido: na primeira as partículas a serem depositadas ficam em uma suspensão (sol). Então, essas partículas reagem dando origem a uma matriz polimérica cruzada, formando uma estrutura capaz de segurar as partículas depositadas (gel). Como exemplos, podemos citar a deposição de Pd sobre  $\text{SnO}_2$ <sup>26,27</sup>, a deposição de Au sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>28</sup> e a deposição de Au e Pt sobre  $\text{SnO}_2$ <sup>29</sup>. Sputtering é a técnica que utiliza um sistema eletrônico contendo um eletrodo do metal recobridor como alvo, que mediante a aplicação de corrente elétrica permite o recobrimento superficial da amostra através do vapor do metal. Exemplos incluem a deposição de Pt e Pd em  $\text{SnO}_2$ <sup>30</sup> e a deposição de Pt em  $\text{WO}_3$ . Spray Pyrolysis é uma metodologia que usa um sistema para liberar uma solução dos metais na forma de “spray” em uma superfície aquecida. A solução promove uma reação que reduz os metais. Exemplos incluem deposição de Pd<sup>31</sup> sobre  $\text{SnO}_2$ .

### 2.3.1 Métodos químicos redutivos e método self-assembly

Os chamados métodos químicos redutivos ou métodos de impregnação consistem na síntese das partículas de metal a partir da redução de seus sais, por meio de reações químicas sem o uso de agentes ligantes ou de fotocatalise<sup>32</sup>. Esses métodos possuem a vantagem de serem baratos, não utilizarem sistemas complexos

de deposição física e serem versáteis ao permitirem que tanto o óxido base quanto o metal depositado sejam substituídos, adequando o meio reacional para se obter o resultado esperado.

Zhang Y. et al<sup>33</sup>. descreveram um método químico redutivo para a decoração de nanofios de ZnO com Pd no qual as nanopartículas de Pd eram sintetizadas separadas das nanoestruturas de ZnO, e a decoração era feita em uma etapa posterior, dispersando-se as partículas de Pd em água, e utilizando a dispersão e tratamento térmico sobre os nanofios, para promover a deposição. Essa abordagem foi descrita como um método *self-assembly* (do inglês, pode ser traduzido como auto-organizado), em que o padrão se organiza a partir da junção das unidades básicas. Quando comparado aos resultados dos métodos de impregnação tradicional, observou-se que as partículas depositadas possuíam melhor homogeneidade e dispersão sobre os nanofios, o que refletiu diretamente nos efeitos catalíticos observados na resposta sensora, principalmente para H<sub>2</sub>S e etanol<sup>33</sup>. Isso foi atribuído ao fato de que as partículas foram sintetizadas nas condições otimizadas para atingir distribuição uniforme, sem a presença de intervenientes, o que não seria possível se os precursores ou estruturas do ZnO estivessem presentes no meio reacional. Outra vantagem dessa abordagem, é que ela amplia ainda mais a versatilidade dos métodos redutivos, ao permitir que nanopartículas metálicas obtidas por metodologias diversas possam ser usadas no processo de decoração assim como a decoração de óxidos instáveis em meios reacionais típicos utilizados na decoração por métodos químicos de impregnação. Essa versatilidade foi demonstrada por outro trabalho do mesmo grupo, em que os nanofios de ZnO foram decorados com nanopartículas de Pt utilizando uma metodologia de *self-assembly* muito semelhante, alterando a dispersão de nanopartículas utilizada. Novamente, os resultados observados foram que as estruturas decoradas pelo método *self-assembly* apresentaram melhor dispersão e homogeneidade das partículas, assim como aumento na sensibilidade do sensor para etanol mais acentuado<sup>34</sup>. A metodologia também foi empregada na decoração de filmes de SnO<sub>2</sub> com Pd<sup>35</sup>.

## 2.4 Síntese de nanopartículas metálicas

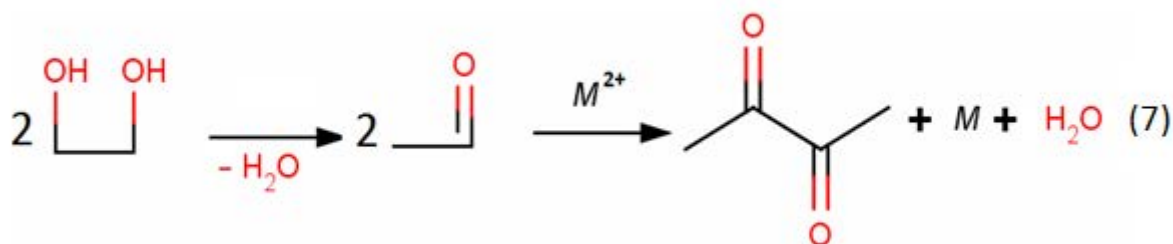
Nanopartículas metálicas tem sido estudadas nos últimos anos, para muitas aplicações, incluindo fotocatalise, SERS, difratometria materiais sensores, entre

outras<sup>36</sup>. De uma forma geral, o foco de interesse para o estudo de métodos de síntese nessa área envolve o desenvolvimento de métodos capazes de fornecer partículas ao mesmo tempo dispersas, homogêneas e de diâmetro médio cada vez menor.

#### 2.4.1 Redução poliol

A redução poliol é um método de síntese de nanopartículas metálicas que ganhou destaque devido a sua versatilidade na obtenção de partículas com tamanho, forma e dispersão controlada. Nesse processo, um composto inorgânico apropriado é dissolvido ou colocado em suspensão em um poliol (composto orgânico com mais de um grupo R-OH). A suspensão, então, é agitada e aquecida até uma temperatura abaixo da temperatura de ebulição do poliol. O precursor inorgânico pode ser variado, incluindo hidróxidos, óxidos ou sais contendo um cátion da espécie de interesse. O poliol pode ser escolhido de acordo com a necessidade, incluindo etileno glicol, dietileno glicol ou combinações<sup>37</sup>.

A proposta mais aceita para o mecanismo reacional acontece em duas etapas como pode ser esquematizada na equação 7, para o caso da redução de um hidróxido  $M(OH)_2$ :

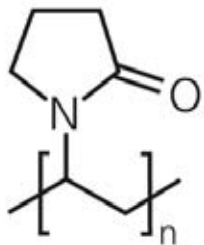


Na primeira etapa ocorre a desidratação do poliol, em seguida a reação oxidorredução com liberação de outra molécula de água. Observa-se que nesse tipo de reação o poliol atua tanto como agente redutor quanto como solvente e estabilizador dos intermediários formados<sup>37</sup>.

O tamanho e forma das partículas podem ser controlados alterando-se as condições de síntese; como agitação, temperatura<sup>38</sup>, programa de aquecimento<sup>39</sup>, pH<sup>40</sup> e adição de aditivos<sup>41</sup>. Um aditivo muito utilizado nessa metodologia é o polímero polivinilpirrolidona (PVP), devido a sua capacidade de promover a síntese

de partículas estáveis com diâmetros reduzidos (>20 nm), com alta eficiência nas reações<sup>42</sup>.

Figura 4: Fórmula estrutural do polímero polivinilpirrolidona (PVP)



Fonte: (43)

A ação do PVP na redução poliol é atribuída a múltiplos efeitos. Alguns deles são: O PVP atua como agente redutor, reagindo diretamente com os cátions<sup>43</sup>; o PVP atua como surfactante, impedindo a aglomeração das partículas<sup>44</sup> e atua protegendo as partículas, formando uma camada que recobre as partículas, implementando a sua estabilidade em colóides<sup>45</sup>. A síntese poliol com adição de PVP foi utilizada com sucesso para sintetizar nanopartículas de Au<sup>46</sup>, Ag<sup>47 48</sup>, Pd<sup>49</sup> e Pt<sup>50</sup>.

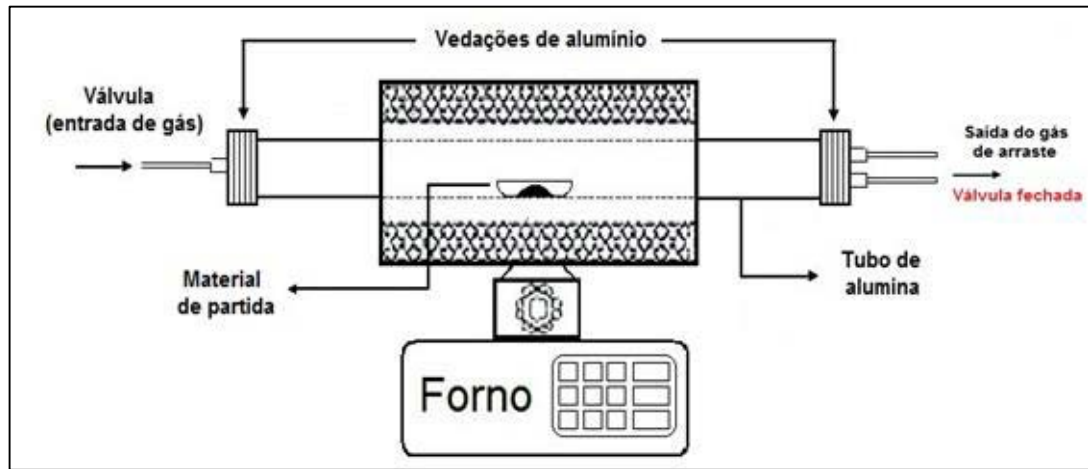
### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Síntese dos materiais nanoestruturados de monóxido de estanho

A primeira etapa deste trabalho foi a síntese dos materiais nanoestruturados de monóxido de estanho que foram utilizados como material base para o processo de decoração assim como para as caracterizações sensoras dos materiais não modificados. A metodologia escolhida foi a síntese por redução carbotérmica, descrita por Suman P. H.<sup>51</sup>. O sistema foi planejado para permitir o controle de temperatura, programa de aquecimento e composição da atmosfera, fatores determinantes para se controlar a morfologia e estado de oxidação dos materiais obtidos<sup>52</sup>.

Os pós de partida foram preparados misturando-se o reagente SnO<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich, 99,9% de pureza) com o reagente negro-de-fumo (Union Carbide, > 99% de pureza) utilizando-se um almofariz de ágata. A proporção molar de SnO<sub>2</sub> para C foi mantida em 1,5 : 1, para se obter a maior eficiência na obtenção dos materiais no estado de oxidação desejado (SnO). Dessa mistura, 1g foi colocado em uma barquinha de alumina que foi inserida em um tubo de alumina de alta densidade (1 m de comprimento e 50 mm de diâmetro interno), deslocando-se essa barquinha para a parte central do tubo. As extremidades do tubo foram vedadas com um sistema de tampas de alumínio e *o-rings*, com válvulas que permitiam o acoplamento de linhas de gases. O tubo foi colocado em um forno tipo tubo (EDG Equipamentos, modelo FT-HI/40). A válvula de uma das extremidades foi conectada a um fluxômetro (Fluxômetro Cole-Parmer) ligado a uma linha de gás N<sub>2</sub>, e a válvula da outra extremidade foi conectada a um borbulhador de água para evitar a entrada de oxigênio dentro do tubo pelo contra-fluxo.

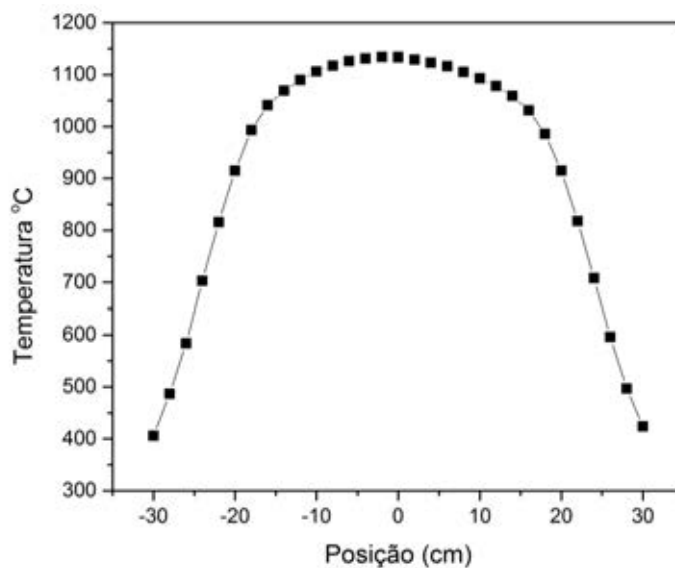
Figura 5: Sistema de forno tubular utilizado para a síntese dos materiais.



Fonte: adaptado de (52)

Fornos do tipo tubo apresentam um gradiente de temperatura, com a temperatura mais elevada no centro. Dessa forma, para permitir as condições ótimas de temperatura, foi feita uma calibração do forno com o auxílio de termopares e um “mapa de temperaturas” foi construído, ajustando-se a temperatura do forno para 1135°C e medindo-se a temperatura efetiva (com auxílio de termopares) a cada 2 cm.

Figura 6: Mapa de temperatura do tubo de alumina utilizado para a síntese das nanoestruturas de monóxido de estanho, para uma temperatura nominal de 1135 °C



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

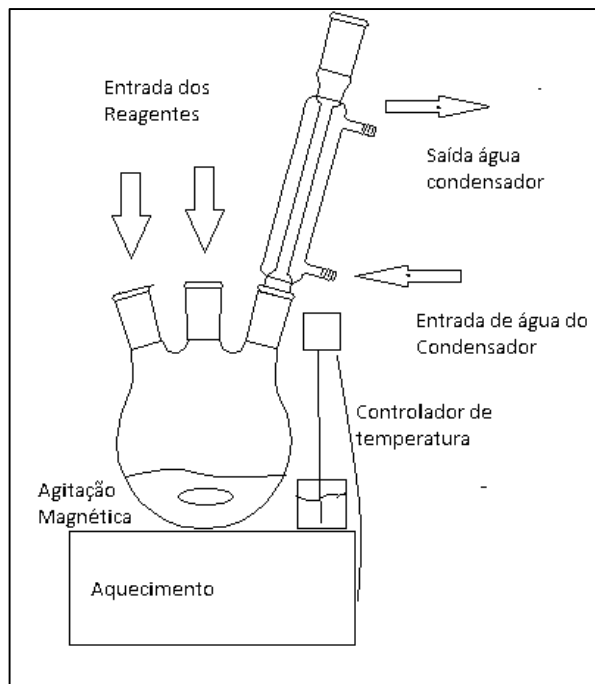
Conforme observado, a região de maior temperatura foi a região central, assim como a região que apresentou menor variação de temperatura com o deslocamento, o que justifica a escolha dessa posição para o local da barquinha. A temperatura durante a síntese foi ajustada para 1135 °C durante 75 minutos, com programas de aquecimento e resfriamento de 10 °C min<sup>-1</sup>. Atmosfera inerte foi ajustada introduzindo-se na entrada de gás, um fluxo de gás N<sub>2</sub> de 150 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>.

### **3.2 Síntese das dispersões de nanopartículas metálicas**

As dispersões de nanopartículas metálicas de Ag, Pd e Pt foram sintetizadas utilizando-se o método da redução poliol. O sistema reacional utilizado, esquematizado na Figura 7, consistia em um reator do tipo “balão de três bocas”. Em uma das saídas, foi acoplado (para todas as sínteses) um condensador tipo refluxo, para evitar a perda de solvente por vaporização, uma vez que as sínteses eram feitas em temperaturas próximas a temperatura de ebulição do etilenoglicol (197 °C a 760 mmHg<sup>53</sup>). Em cada uma das sínteses, as outras duas saídas eram ou vedadas com rolhas de borracha ou acopladas a buretas volumétricas que eram utilizadas para a lenta injeção de reagentes, conforme o procedimento específico para cada metal.

O balão era posicionado em uma chapa de aquecimento, dotada de controle de temperatura por termopar. O termopar era posicionado em um frasco contendo etilenoglicol também posicionado na chapa. Um agitador magnético foi utilizado para manter a homogeneidade do meio da reação.

Figura 7: Esquema do sistema para as sínteses de dispersões de nanopartículas metálicas, pelo método de redução poliol.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

### 3.2.1 Síntese da dispersão de nanopartículas de paládio

A solução inicial era composta por 5 ml de etilenoglicol (Aldrich, 99,9% de pureza), a temperatura de 120 °C. Foram adicionadas à solução inicial, simultaneamente, a uma taxa aproximada (controlada pela abertura das buretas) de 45 ml/h duas outras soluções. A primeira era composta por 3,4 ml de etilenoglicol e 1,6 ml do reagente  $\text{PdCl}_2$  (0,053 g/ml, 0,17 g/ml HCl, solução aquosa, Aldrich). A segunda era composta por 5 ml de etilenoglicol + 0,08g de polivinilpirrolidona (PVP) (Aldrich, 99% de pureza, MM 34,000). Após a injeção inicial total, 6,5 ml de uma solução de NaOH (Aldrich) em etilenoglicol (concentração 0,0007 g/ml) foi injetada lentamente à solução. O NaOH foi adicionado como ativador e facilitador da reação de redução entre o metal e os agentes redutores<sup>54</sup>.

A temperatura de 120 °C foi mantida durante 9h. Após a síntese, as partículas eram lavadas, em acetona (2 vezes) e água (3 vezes) e centrifugadas a 20 000 RPM, durante 15 minutos. Então, as partículas de paládio foram secas, pesadas, e diluídas em água destilada.

### 3.2.2 Síntese da dispersão de nanopartículas de platina

As nanopartículas de Pt foram obtidas seguindo o método descrito por Zhang W. et al<sup>34</sup>. A solução inicial era composta por 0,08 g de PVP (Aldrich, 99% de pureza, MM 34,000) dissolvido em 7 ml de etilenoglicol a 160 °C. Após a estabilização da temperatura, 0,4 ml do reagente H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (Aldrich, solução aquosa com concentração 0,084 g/ml) foi injetado rapidamente e a temperatura e agitação magnética mantidos durante 9h.

Após a síntese, as partículas foram lavadas, em acetona (3 vezes) e centrifugadas a 20 000 RPM, durante 15 minutos. Após a lavagem, a platina era secada em estufa, pesada, e diluída em água destilada.

### 3.2.3 Síntese da dispersão de nanopartículas de prata

As nanopartículas de Ag foram preparadas seguindo o método descrito por Willey B. et al<sup>55</sup>, que determinaram que a adição de pequenas quantidades de NaCl ao meio reacional contribui para o controle do tamanho das partículas formadas. Dessa forma, a solução inicial era composta por 5 ml de etilenoglicol (Aldrich, 99,9% de pureza) a 140°C. Adicionou-se, simultaneamente, a uma taxa aproximada (controlada pela abertura das buretas) de 45 ml/h duas outras soluções: a primeira era composta por 3 ml de etilenoglicol e 0,48 g de AgNO<sub>3</sub> (Aldrich, 99% puro); a segunda era composta por 3 ml de etilenoglicol + 0,1g de polivinilpirrolidona (PVP) (Aldrich, 99% de pureza, MM 34,000)+ 0,00039g NaCl (Aldrich, 99% puro) . A temperatura e a agitação magnética foram mantidas durante 40h. Após a síntese, as partículas foram lavadas e centrifugadas a 20 000 RPM em acetona (3 vezes) e água (3 vezes), durante 15 minutos. A lavagem a prata era secada, pesada, e diluída em água destilada.

A formação das nanopartículas protegidas por PVP pode ser acompanhada pela mudança na coloração das soluções: A solução reacional da síntese de paládio mudou de laranja para marrom escuro, a solução reacional da síntese de platina mudou de amarelo para preto e a solução reacional da síntese da prata mudou de incolor para amarelo, conforme observado nas Figuras 8 a 10.

Figura 8: Fotografias do meio reacional da síntese das nanopartículas de paládio em solução: a) no momento da introdução dos reagentes b) após 9h de síntese.



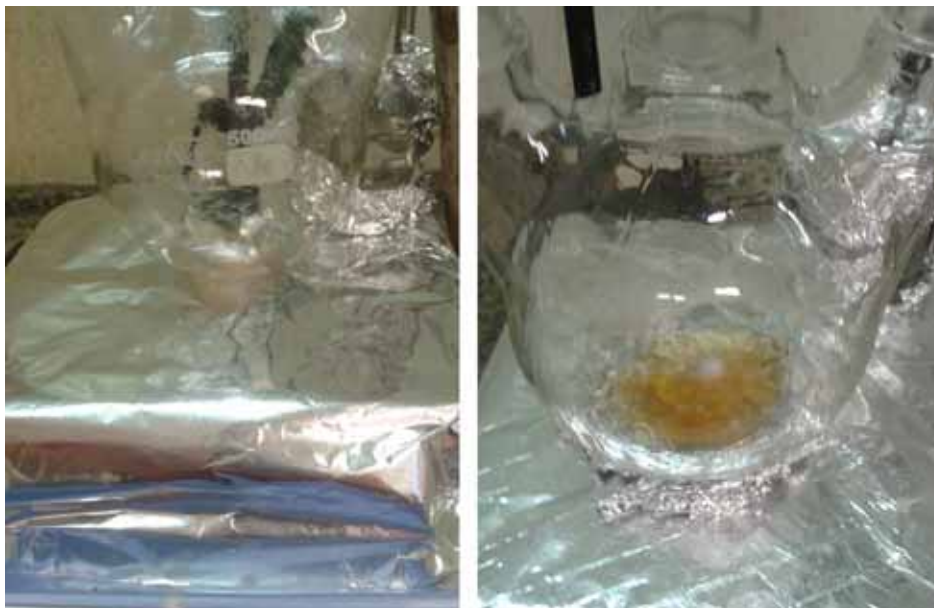
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho.

Figura 9: Fotografias do meio reacional da síntese das nanopartículas de platina em solução: a) no momento da introdução dos reagentes b) após 11h de síntese



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho.

Figura 10: Fotografias do meio reacional da síntese das nanopartículas de prata em solução: a) no momento da introdução dos reagentes b) após 40h de síntese



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

### 3.3 Procedimento para a decoração superficial das nanoestruturas

O procedimento utilizado para promover a deposição das nanopartículas sobre a superfície dos óxidos foi descrito inicialmente por Zhang Y. et al<sup>33</sup>. Para promover o processo de decoração das superfícies, adicionou-se 0,05 g do óxido de estanho (discos ou fitas) a uma quantidade volumétrica da dispersão de nanopartículas dos metais suficiente para corresponder a 1% em massa total (calculada a partir da concentração massa/volume). A solução foi sonicada em uma ponta ultrassônica por 3 ciclos de 30 segundos, submetida a banho ultrassônico por 20 minutos e secas em temperaturas ambiente.

O material seco foi submetido a um programa de aquecimento em um forno (marca EDG modelo 3P-S) de 350 °C durante 4h, com taxa de aquecimento e resfriamento de 5 °C por segundo. Esse tratamento térmico teve por objetivo evaporar eventuais solventes que ainda estivessem presentes e calcinar o PVP restante<sup>56</sup> que estivesse recobrindo as partículas de metais, sem decompor as estruturas de SnO.

### 3.4 Caracterização Morfológica e Estrutural

#### 3.4.1 Difração de Raios X (DRX)

As análises qualitativas das fases cristalinas dos materiais foram feitas utilizando-se um equipamento Rigaku, modelo RINT 2000 com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Utilizou-se para a preparação das amostras um porta-amostras de vidro. Variou-se o ângulo de difração no intervalo de  $10^\circ$  à  $80^\circ$  com um passo de  $0,02^\circ$  e tempo de integração de 2s por passo. Os difratogramas obtidos foram posteriormente comparados com os padrões do arquivo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) para a identificação das fases dos materiais.

#### 3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (FEG-SEM)

Os materiais sintetizados foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons com emissão por campo (FEG-SEM, modelo JSM-7500F da marca JEOL) operando numa tensão de aceleração variando entre 1 kV e 10 kV de acordo com a necessidade da análise presente.

As amostras dos materiais resultantes da síntese carbotérmica foram preparadas dispersando-se uma pequena quantidade dos materiais em 50 ml de álcool isopropílico (Quimis; 99,5%). Cada solução foi agitada por dois minutos com o auxílio de uma ponta ultrassônica (Unique, modelo DES 500W). Em seguida, algumas gotas do material sobrenadante foram depositadas sobre substratos de silício condutor e secos em temperatura ambiente.

As amostras das soluções de nanopartículas metálicas foram preparadas depositando-se algumas gotas da solução aquosa das nanopartículas sobre substratos de silício condutor e submetendo a amostra ao mesmo tratamento térmico utilizado no processo de decoração, um programa de aquecimento em um forno (marca EDG modelo 3P-S) de  $350^\circ\text{C}$  durante 4h, com taxa de aquecimento e resfriamento de  $5^\circ\text{C}$  por segundo. Esse tratamento foi feito para remover eventuais restos de solvente e PVP das partículas.

#### 3.4.3 Espectroscopia por dispersão em energia de raios X (EDS)

Os materiais foram caracterizados qualitativamente em relação a sua composição elementar utilizando-se um detector presente no FEG-SEM, durante as análises de microscopia eletrônica de varredura, utilizando-se potenciais de aceleração entre 5 kV e 10 kV dependendo do tipo de amostra

#### 3.4.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HR-TEM)

Os materiais sintetizados foram analisados por HR-TEM utilizando um microscópio Philips, modelo CM200 (operando em 200 kV) equipado com peça polar que permite fazer imagens de alta resolução (da ordem de 0,2 nm). As preparações das amostras seguiram procedimentos semelhantes às de FEG-SEM descritas no item anterior, utilizando-se grades de carbono ao invés de substratos de silício condutor e dispersões mais diluídas das estruturas em álcool isopropílico.

### 3.5 Caracterização dos materiais como sensores de gases

O foco principal deste trabalho foi estudar o efeito que a modificação superficial provoca no comportamento das propriedades elétricas de nanoestruturas de monóxido de estanho, quando expostas a diferentes gases. A caracterização das propriedades sensoras foram feitas no Laboratório de Eletrocerâmicas e Física de Cristais da instituição *Massachusetts Institute of Technology*, coordenado pelo professor doutor Harry Tuller.

Para a realização das medidas sensoras, os materiais (puros e decorados) foram dispersados em álcool isopropílico com o auxílio de um banho ultrassônico. Em seguida, as dispersões foram gotejadas sobre eletrodos interdigitais de platina, com trilhas de 200  $\mu\text{m}$  de largura, com espaços de 200  $\mu\text{m}$  entre si.

Figura 11: Eletrodos interdigitais de platina em substrato de alumina, utilizados para as medidas sensoras.

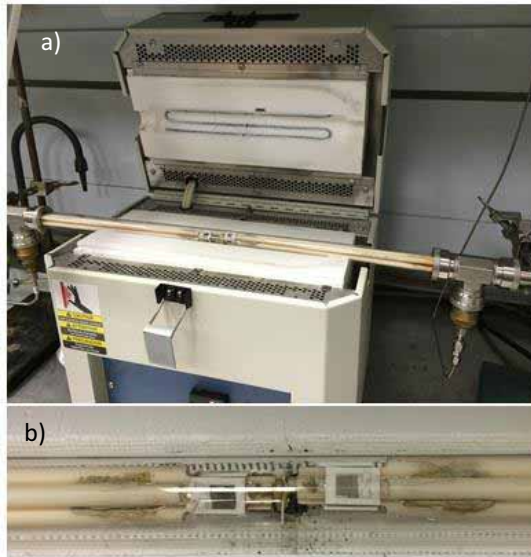


Fonte: Elaboração do autor deste trabalho

Os microdispositivos foram inseridos em uma câmara hermeticamente isolada, dotada de 8 canais de medidas elétricas. Existia um sistema de entrada e saída de gases, cujo fluxo e composição eram controlados por meio de fluxômetros. Cada dispositivo (totalizando 8, as estruturas em forma de disco e fita puros, e modificados com Pt, Pd e Ag) foi conectado a um canal, um sinal de potencial de 0.1 V foi aplicado entre os terminais dos eletrodos e a corrente resultante foi monitorada ciclicamente, de forma que a resistência elétrica pudesse ser registrada para as 8 amostras simultaneamente. A câmara também era dotada de um sistema de aquecimento e monitoramento da temperatura por meio de três termopares. Essa configuração de monitoramento simultâneo das oito amostras foi importante para se obter dados de todas as amostras nas mesmas condições de temperatura, potencial e composição de atmosfera, facilitando o estudo do efeito dos modificadores com um número maior de variáveis controladas.

A composição da atmosfera na câmara foi alternada entre ar sintético e uma mistura de ar sintético e o gás sendo analisado ( $H_2$ , CO, e  $NO_2$ ), sempre mantendo constante o fluxo total da medida em  $200\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ . A composição dessa atmosfera com o gás analito foi variada entre 0 a 1000 ppm para gases redutores ( $H_2$  e CO) e entre 0 e 100 ppm para o gás  $NO_2$  com o auxílio de controladores mássicos. A temperatura foi controlada com um sistema de termopares, sendo variada entre  $100^\circ\text{C}$  e  $350^\circ\text{C}$ . Antes das medidas, os dispositivos eram mantidos em um fluxo de ar sintético e na temperatura das medidas, durante 12h, para que se obtivesse uma resistência inicial estável.

Figura 12: Câmara utilizada para as caracterizações dos materiais como sensores de gases.  
a) Câmara e sistema de aquecimento b) Circuitos de eletrodos interdigitais conectados.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

### 3.6 Caracterização de propriedades elétricas por espectroscopia de impedância (EIS)

Espectroscopia de impedância é uma técnica que mede as propriedades dielétricas de um sistema por meio do monitoramento de respostas elétricas (corrente, condutividade, capacitância...) em função de um sinal de potencial alternado, variando-se a frequência desse sinal. Esse tipo de análise permite a obtenção de informações sobre os mecanismos de transporte e separação de cargas de um material semicondutor ao ser submetido a um sinal elétrico e a esquematização de um *circuito equivalente* que representa os processos por meio de um diagrama de um circuito elétrico, em que os diversos processos são representados por elementos (resistores, capacitores, indutores, elementos de fase constante, etc.) com sua associação apropriada.

Os materiais foram caracterizados por EIS por meio de um procedimento semelhante às caracterizações sensoras em potencial contínuo: foram utilizados substratos, procedimentos de preparação e câmara sensora iguais aos descritos na seção 3.5 deste trabalho. Foram utilizadas seis diferentes amostras (discos e fitas de SnO, puros e decorados com Ag e Pd), e as seis amostras foram medidas e monitoradas simultaneamente, para controlar o número de variáveis e permitir comparações nos resultados das diferentes amostras. Os terminais da câmara

sensora foram ligados a uma estação de medidas de sinais elétricos em regime alternado (Modulab, marca SOLATRON). As amostras foram submetidas a um ciclo de exposição a diferentes fluxos de gases, que seguiam um programa que alternava entre ar sintético (60 minutos) e uma mistura de ar sintético e o gás sendo analisado ( $\text{NO}_2$ , CO e  $\text{H}_2$ , durante 20 minutos) em concentração de 50 ppm. Durante os períodos de exposição, aplicou-se um sinal de potencial alternado de amplitude igual a 100 mV, e frequências variando entre 0.1 Hz e 1000000 Hz, e monitorou-se a corrente resultante. Essas caracterizações também foram realizadas no Laboratório de Eletrocerâmicas e Física de Cristais da instituição *Massachusetts Institute of Technology*, coordenado pelo professor doutor Harry Tuller.

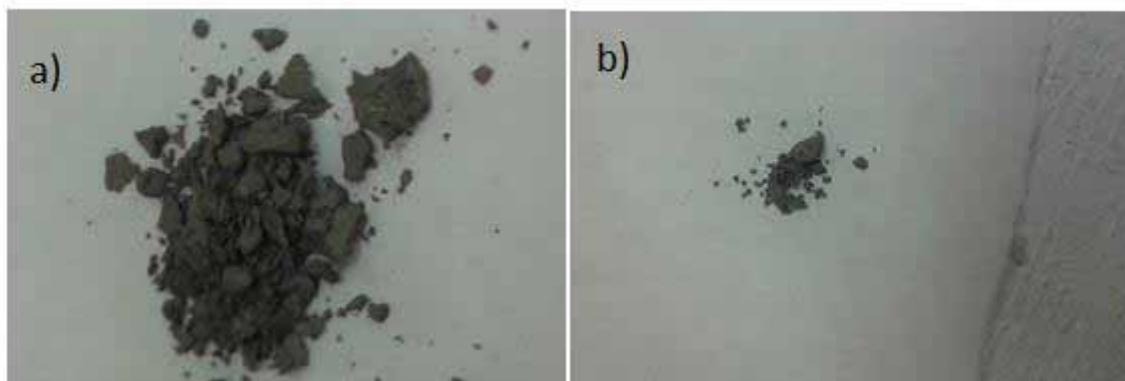
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização morfológica e estrutural

#### 4.1.1 Nanoestruturas de SnO puras

Ao final do processo de síntese carbotérmica, observou-se a formação de dois materiais com coloração diferente em regiões diferentes do tubo. Um material de aspecto de algodão de coloração marrom formou-se no lado da saída do gás de fluxo em uma região correspondente a 350 °C a 450 °C no mapa de temperaturas. O outro, de coloração cinza também formou-se no lado da saída do gás, mas mais próximo ao centro, na região correspondente a temperaturas entre 500 °C e 800 °C.

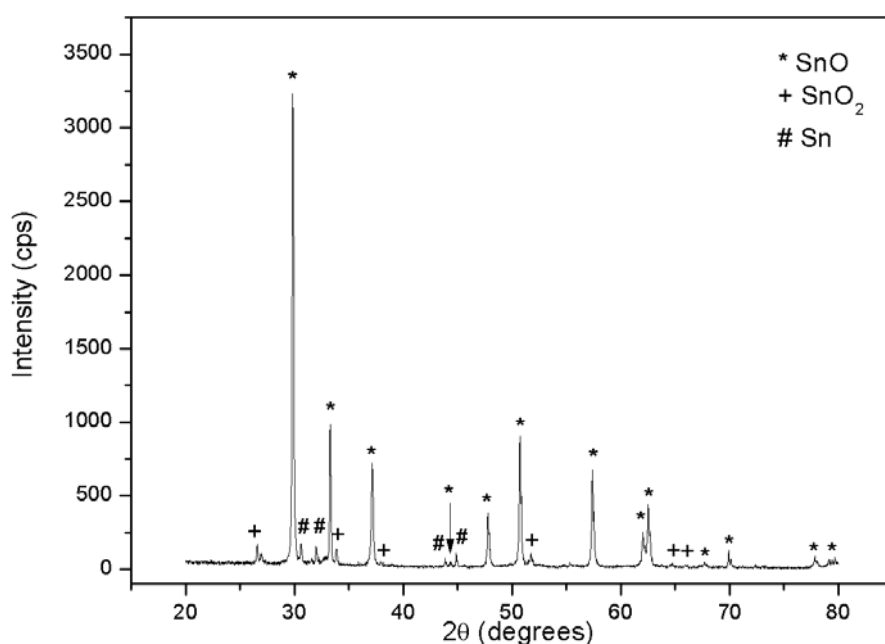
Figura 13: Fotografia dos materiais obtidos nas paredes do tubo de alumina no final da síntese carbotérmica: a) Material de aspecto marrom. b) Material de aspecto cinza.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Os materiais formados foram caracterizados por DRX. Para o material de aspecto marrom, os resultados de indexação são mostrados na Figura 14. Podemos observar pela intensidade dos picos que os materiais sintetizados nessas condições são compostos, em sua maioria, por estruturas de SnO na fase tetragonal (ficha JCPDS #6-395, rotulado como \* na Figura 14.). Também foram os picos referentes às fases do Sn metálico (ficha JCPDS #4-673, rotulado como # no difratograma) e do SnO<sub>2</sub> (ficha JCPDS #41-1445, rotulado como +).

Figura 14: Difratograma do material de coloração marrom.



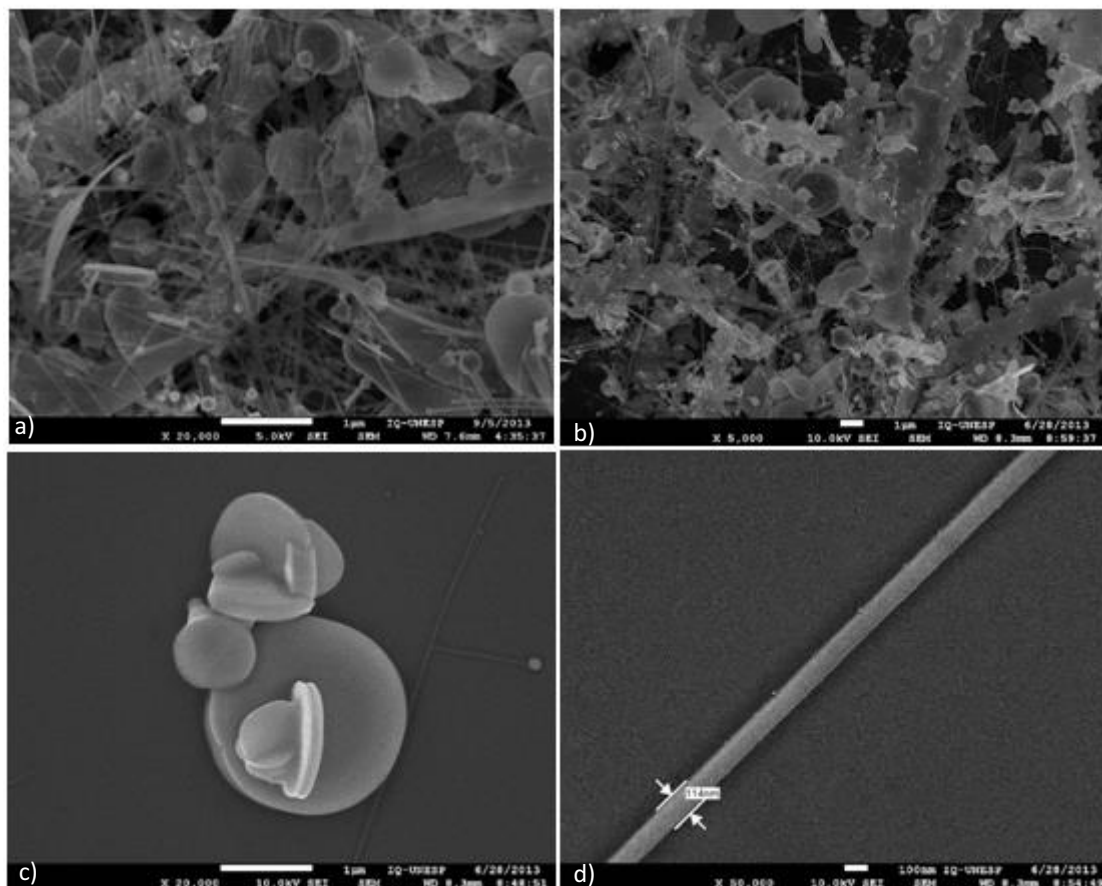
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

No difratograma obtido para os materiais de aspecto cinza foram identificados em maior intensidade os picos atribuídos as fases SnO<sub>2</sub> (ficha JCPDS #41-1445, rotulado como +), Sn metálico (ficha JCPDS #4-673, rotulado como #) e Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ficha JCPDS #16-737). Por não se encontrarem na fase SnO, os materiais de coloração cinza não foram caracterizados por outras técnicas.

A Figura 15 ilustra as imagens de FEG-SEM do material de coloração marrom em que observa-se que esse tipo de material é formado por estruturas com duas diferentes morfologias. Uma delas são estruturas fibrosas, de largura nanométrica que apresentaram seção transversal retangular (nanofitas). O outro tipo de

morfologia são discos micrométricos. Nota-se que essas nanofitas são uniformes e possuem largura média entre 20 nm e 40 nm constante ao longo do comprimento.

Figura 15: Imagens de FEG-SEM do material de coloração marrom: a e b) Imagens de baixa magnificação do material concentrado. c) Disco micrométrico em detalhe d) Nanofita em detalhe.

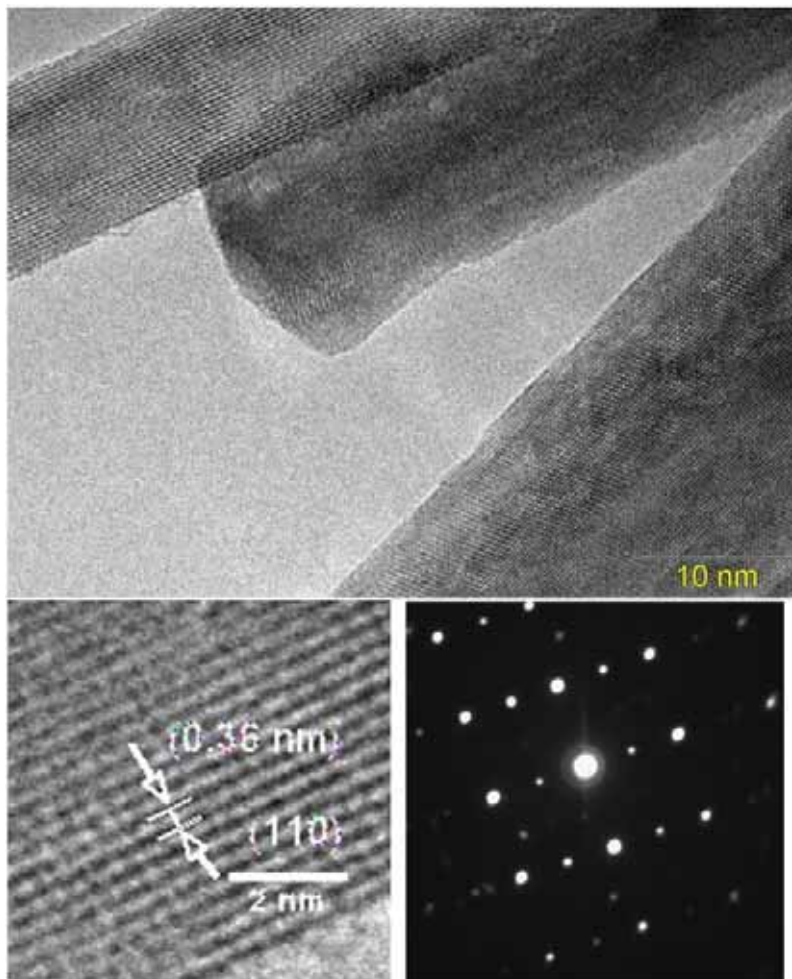


Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Nota-se também a presença de esferas de Sn em uma das extremidades das nanofitas. Este fato está relacionado com o mecanismo de crescimento de nanofitas de SnO que segue um processo vapor-líquido-sólido (VLS), conforme o mecanismo proposto para o crescimento desses materiais em um trabalho anterior<sup>12</sup>.

A Figura 16 ilustra uma imagem de HR-TEM de fitas de SnO isoladas. A indexação do padrão de difração de elétrons (SAD) dessas fitas indica que elas são de natureza monocristalina e crescem na fase ortorrômbica do SnO (ficha JCPDS #13-111), em acordo com a indexação por DRX. A distância interplanar mostrada na Figura 16 ( $0,36 \pm 0,1$  nm) sugere um crescimento no sentido dos planos (110).

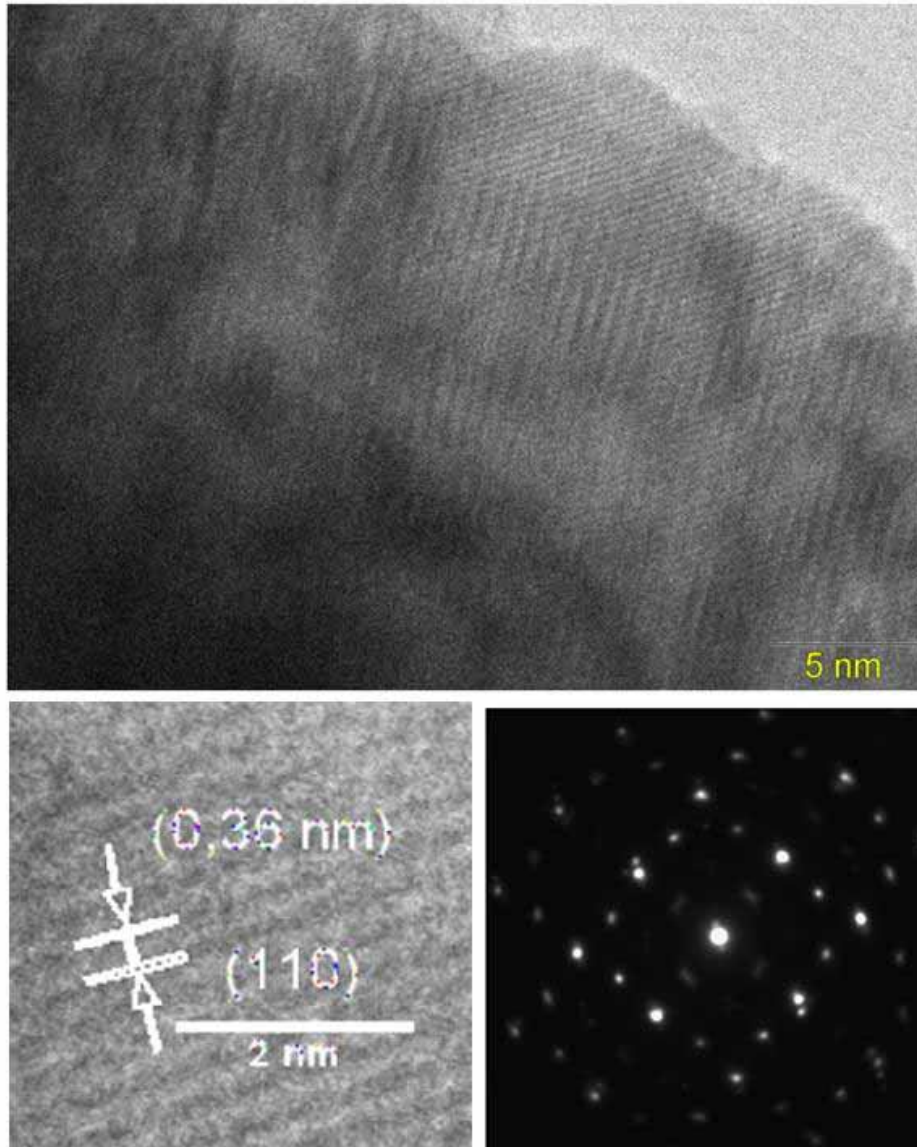
Figura 16: Imagem de HR-TEM de estruturas de SnO em forma de nanofitas. No detalhe, o padrão de difração de elétrons.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

A Figura 17 ilustra uma imagem de HR-TEM de um disco de SnO isolado. Assim como as fitas de SnO, a indexação do padrão de difração de elétrons (SAD) dessas estruturas indica uma estrutura monocristalina que cresce na fase tetragonal do SnO (ficha JCPDS #6-395), em acordo com a indexação por DRX. A distância interplanar mostrada na figura ( $0,36 \pm 0,01$  nm) indica que está se observando o fenômeno de difração interna dentro dos cristais, de forma que a distância interplanar corresponde ao valor da cela unitária  $d=0,38$  nm da ficha cristalográfica. São observados também, defeitos ao longo da superfície.

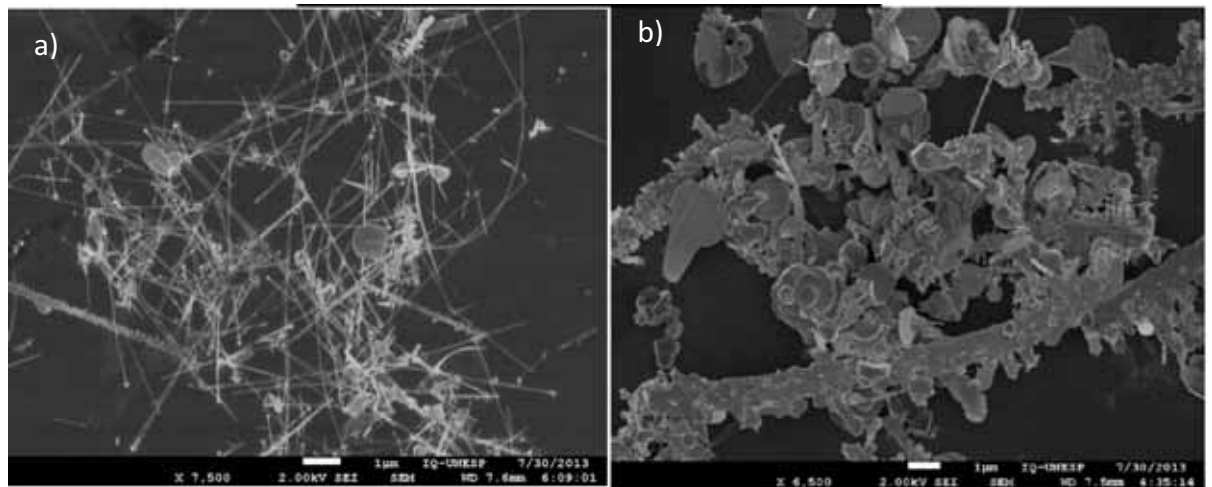
Figura 17: Imagem de HR-TEM de uma estrutura de SnO em forma de disco. No detalhe, o padrão de difração de elétrons.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Para que fosse possível a caracterização das diferentes estruturas (fitas e discos) foi feito um processo de separação por sedimentação. As imagens de FEG-SEM na Figura 18 apresentam o material de fundo e sobrenadante do processo. É possível afirmar que o processo de decantação separa com sucesso, sendo que as estruturas no sobrenadante são compostas majoritariamente por nanofitas enquanto as estruturas do fundo são compostas majoritariamente por microdiscos:

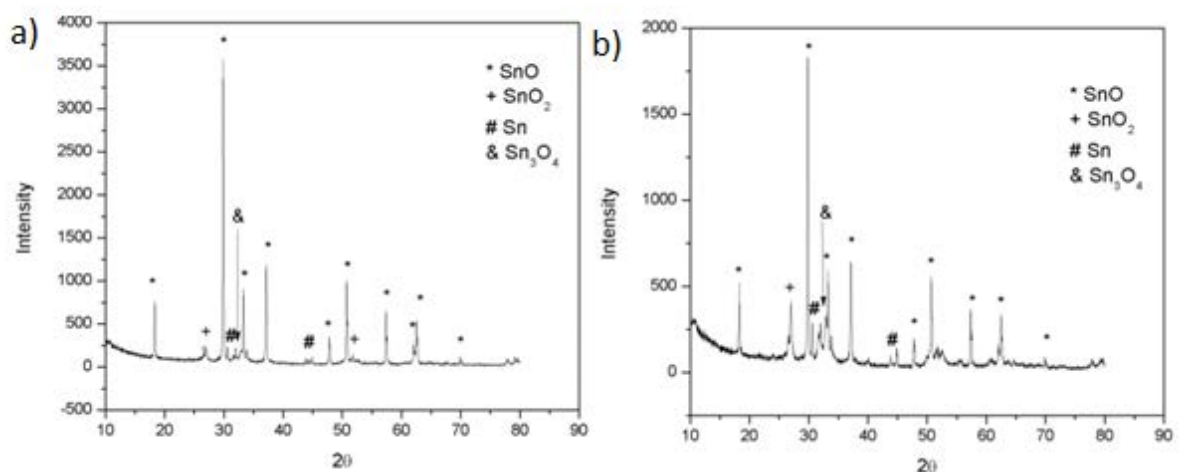
Figura 18: Imagens de FEG-SEM dos materiais após processo de sedimentação: a) Sobrenadante. b) Precipitado.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

A Figura 19 apresenta o difratograma de raios x das fases separadas (sobrenadante e precipitado). Observa-se nesta que ambas as fases (discos e fitas) são compostas majoritariamente por óxido de estanho (II) com quantidades inferiores de  $\text{SnO}_2$ , e Sn.

Figura 19: Difratogramas dos materiais após processo de sedimentação: a) Precipitado. b) Sobrenadante.



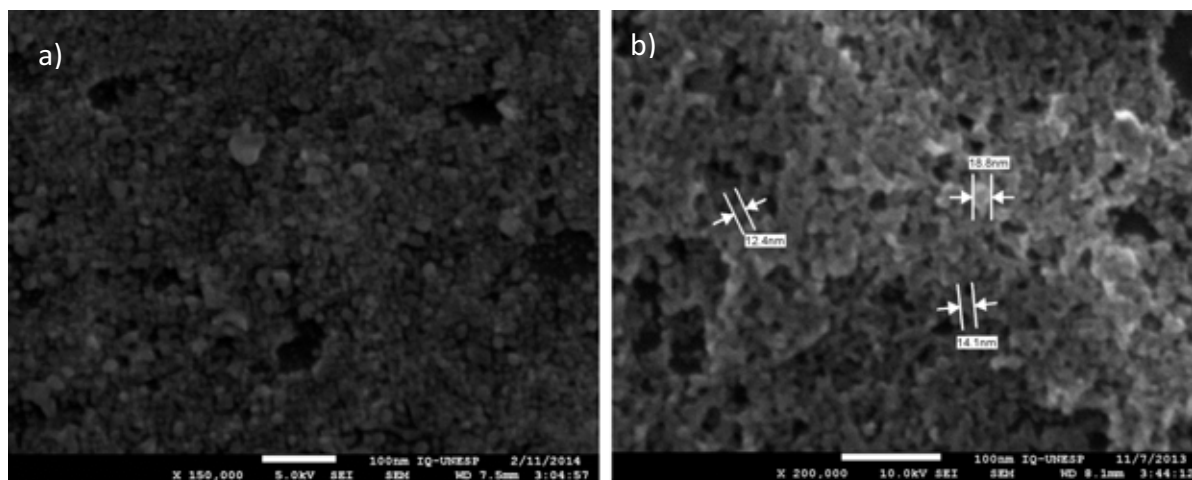
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

#### 4.1.2 Dispersões de nanopartículas metálicas

A formação das nanopartículas protegidas por PVP pode ser acompanhada pela mudança na coloração das soluções, conforme discutido na seção experimental.

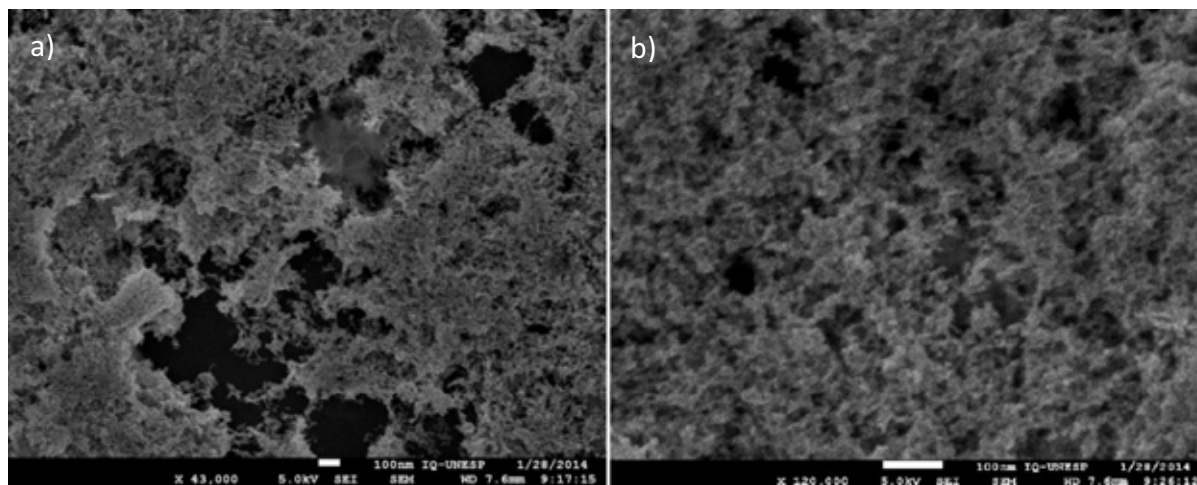
Para as caracterizações de FEG-SEM das dispersões de nanopartículas, foram depositadas gotas das dispersões em substratos de Si condutor e o substrato foi submetido ao mesmo tratamento térmico que seria utilizado no processo de decoração por self-assembly, descrito na seção 3.3 deste trabalho. Esse tratamento foi feito com o objetivo de remover a camada de PVP protetora, que por não ser condutora, prejudicaria a caracterização por FEG-SEM. Os resultados das caracterizações por FEG-SEM das nanopartículas de Pd e Pt podem ser vistos nas Figura 20 e Figura 21, respectivamente. Podemos observar que as nanopartículas encontram-se na forma de esferas dispersas, de diâmetro homogêneo, inferior a 20 nm.

Figura 20: Imagens FEG-SEM das partículas de Pd obtidas.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho.

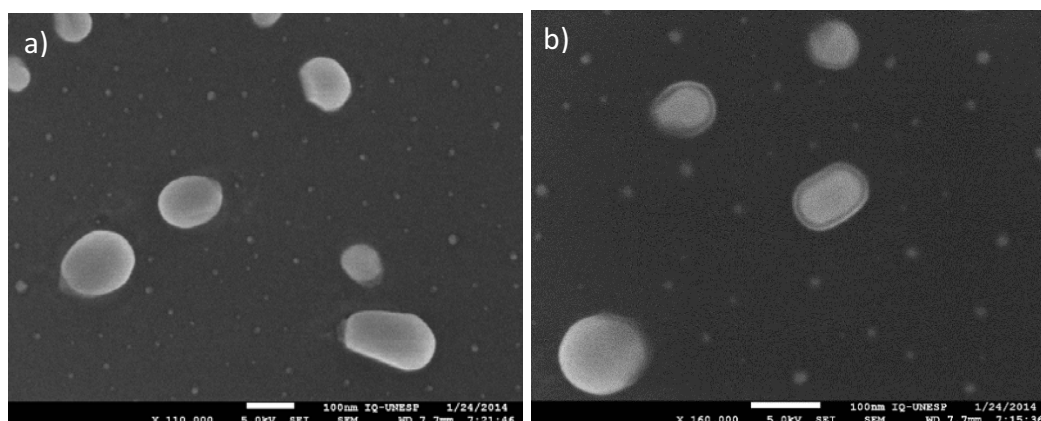
Figura 21: Imagens FEG-SEM das partículas de Pt obtidas.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho.

Os resultados das caracterizações das nanopartículas de Ag estão na Figura 22. Observa-se partículas com diâmetros distintos, em que algumas partículas apresentaram diâmetros inferiores a 20nm, enquanto outras apresentaram diâmetros inferiores a 200 nm.

Figura 22: Imagens FEG-SEM das partículas de Ag obtidas.

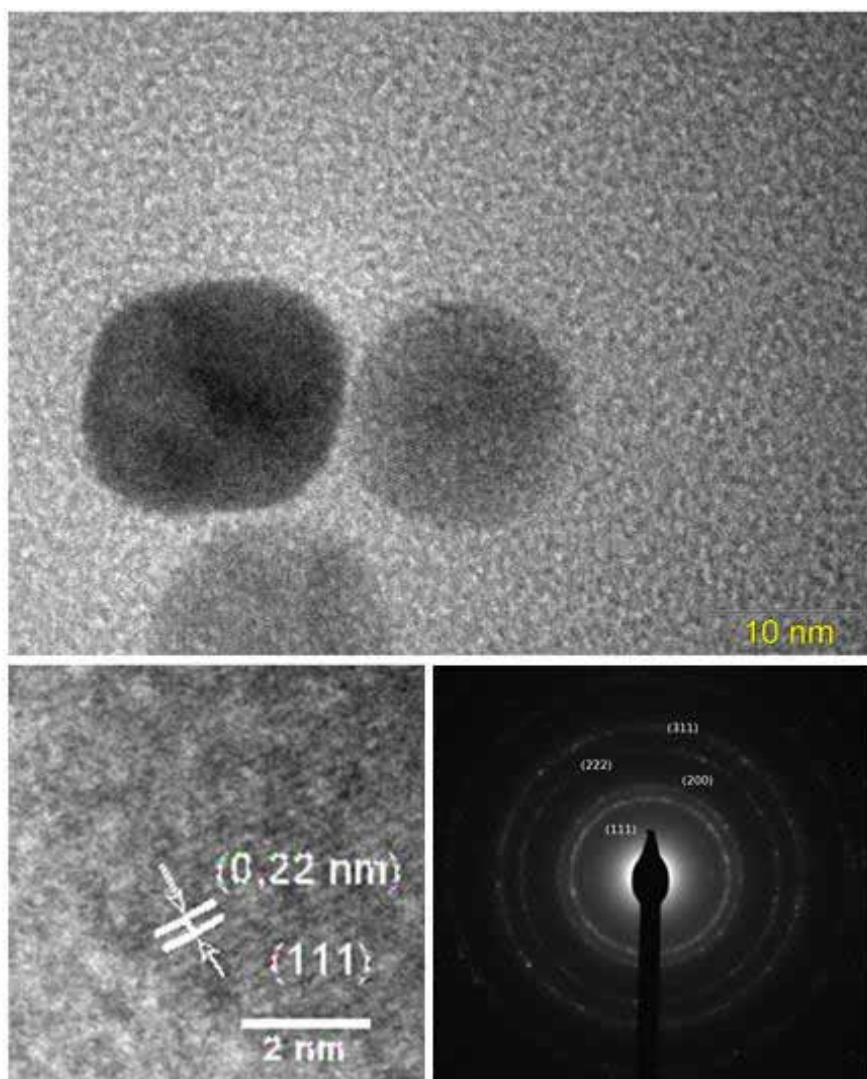


Fonte: Elaboração do autor desse trabalho.

As caracterizações por HR-TEM e SAD para as nanopartículas de Pd podem ser observadas na Figura 23. O padrão de difração de elétrons (Figura 23) apresenta um padrão para estruturas policristalinas tipicamente observado para análises de nanopartículas. O padrão de indexação dos anéis apresentou distâncias de 2,2 ; 1,9 ; 1,4 e 1,2 nm que podem ser atribuídos aos planos (111), (200), (222) e (311) sugerindo que as partículas crescem na fase cúbica do Pd metálico, (ficha de

referência PDF Number:46-1043). A distância interplanar observada foi calculada em  $(0,23 \pm 0,01 \text{ nm})$  que está em acordo com a distância interplanar dos planos (111) (0,22 nm) da ficha indexada.

Figura 23: Imagem de HR-TEM de nanopartículas de Pd. No detalhe, o padrão de difração de elétrons.

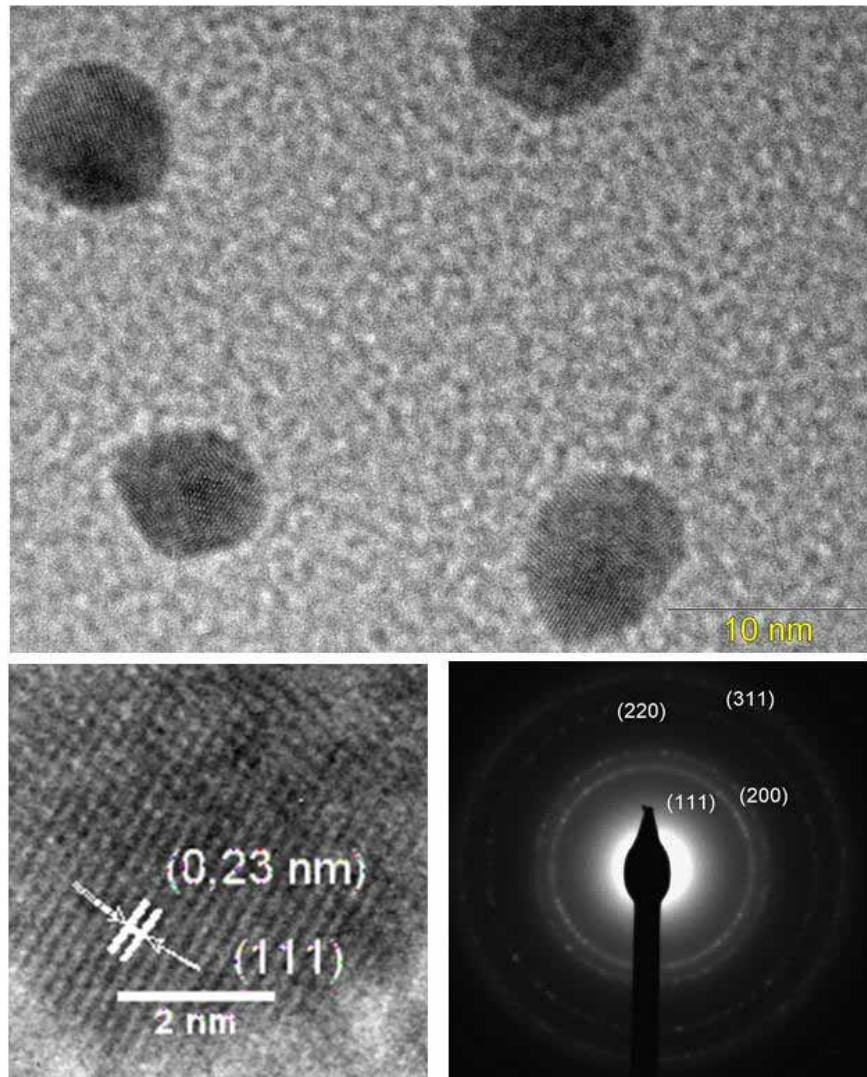


Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

As caracterizações por HR-TEM e SAD para as nanopartículas de Pt podem ser observadas na Figura 24. O padrão de indexação dos anéis apresentou distâncias de 2,3 ; 1,9 ; 1,4 e 1,2 nm que podem ser atribuídos aos planos (111), (200), (220) e (311) sugerindo que as partículas crescem na fase cúbica do Pt metálica, (ficha de referência JCPDS #4-802). A distância interplanar observada foi calculada em  $(0,23 \pm$

0,01) nm o que está em acordo com a distância interplanar dos planos (111) (0,23 nm) desta estrutura.

Figura 24: Imagem de TEM de nanopartículas de Pt. No detalhe, o padrão de difração de elétrons.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

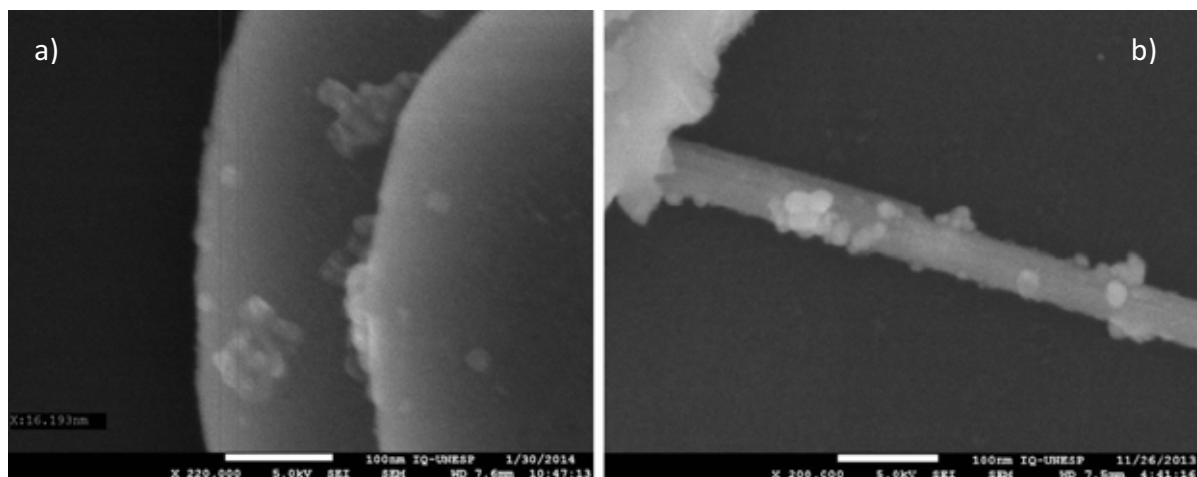
#### 4.1.3 Nanoestruturas decoradas

Ao final do processo de decoração, foram retirados pós de aspecto marrom, indistinguíveis dos materiais não modificados superficialmente.

Na Figura 25 podemos observar a imagem FEG-SEM da estrutura de discos e fitas modificados com Pd. Observa-se que a deposição das partículas sobre a superfície das estruturas foi bem sucedida, produzindo uma deposição dispersa sem que

ocorra o recobrimento total da superfície, que é desejável para os efeitos de sítios catalíticos.

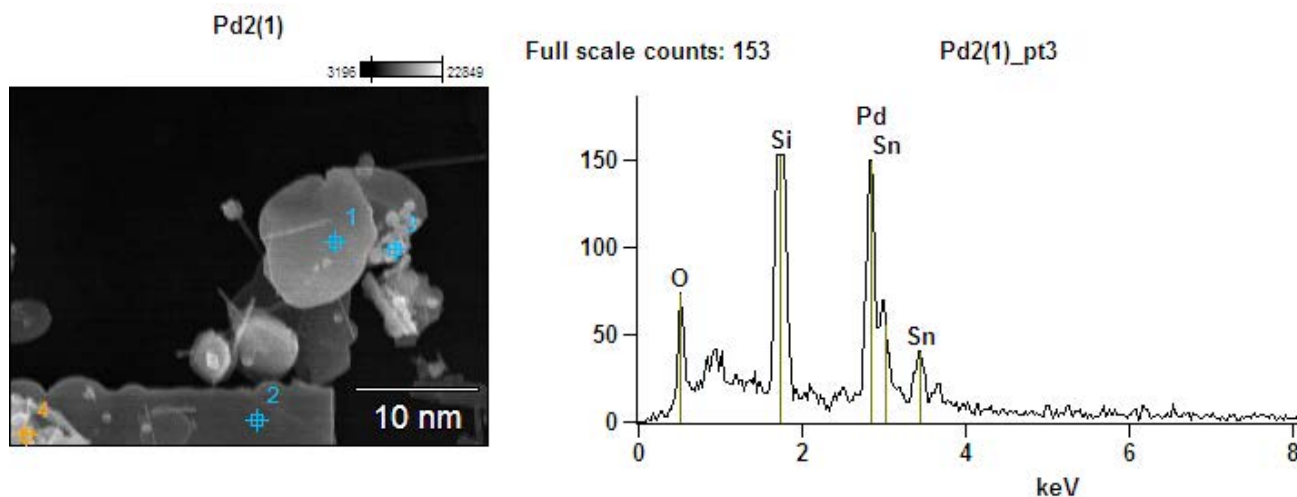
Figura 25: Imagens de FEG-SEM das estruturas de SnO após serem submetidas ao processo de decoração utilizando a solução de nanopartículas de Pd. a) Estruturas em forma de discos b) Estruturas em forma de fitas.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho.

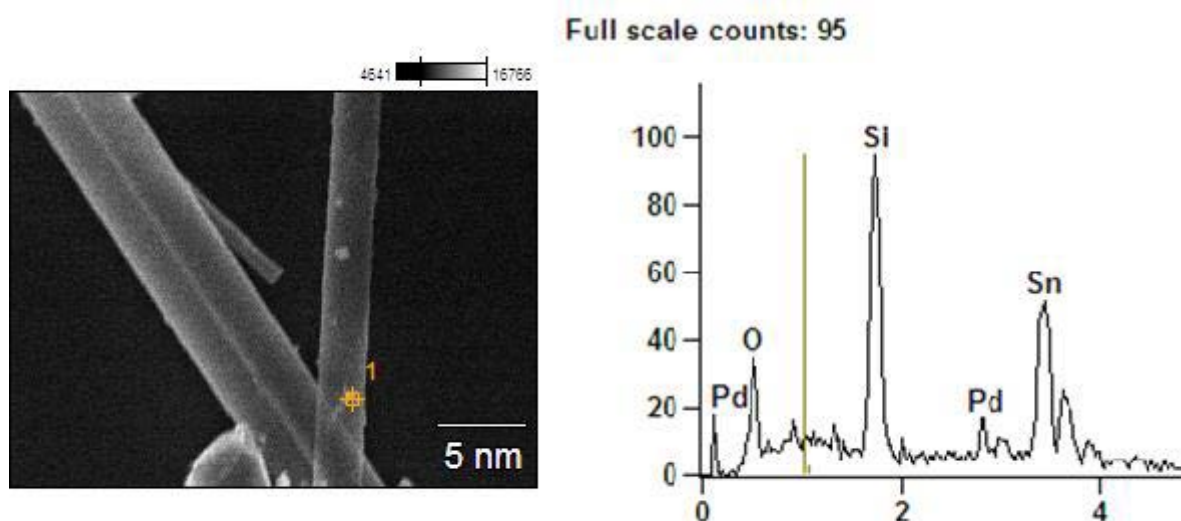
A Figura 26 e a Figura 27 ilustram a análise por EDS dos discos (26) e fitas (27) decoradas com Pd, em que realizou-se análise química elementar pontual. O paládio pode ser resolvido pela linha de energia  $L\alpha_1$ , correspondente a aproximadamente 2,84 keV, indicando a sua presença na superfície das estruturas.

Figura 26: Análise de EDS das estruturas de SnO em forma de discos após serem submetidas ao processo de decoração utilizando a solução de nanopartículas de Pd. a) Imagens de FEG-SEM b) Espectro de energia dispersiva pontual.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho.

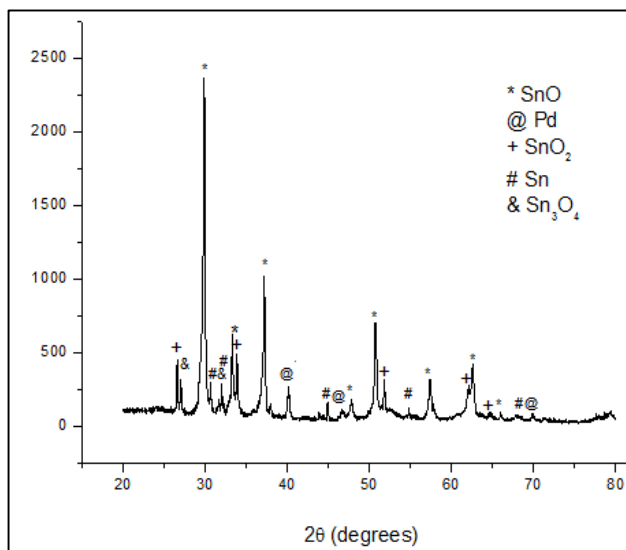
Figura 27: Análise de EDS das estruturas de SnO em forma de fitas após serem submetidas ao processo de decoração utilizando a solução de nanopartículas de Pd. a) Imagens de FEG-SEM b) Espectro de energia dispersiva pontual.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho.

A Figura 28 apresenta o difratograma de raios-x do material em forma de discos, após a sua modificação com as nanopartículas de Pd. Os picos em  $2\theta$  aproximadamente  $41^\circ$ ,  $46^\circ$  e  $70^\circ$  podem ser atribuídos ao paládio, por meio de indexação (fase cúbica, ficha de referência JCPDS #46-1043).

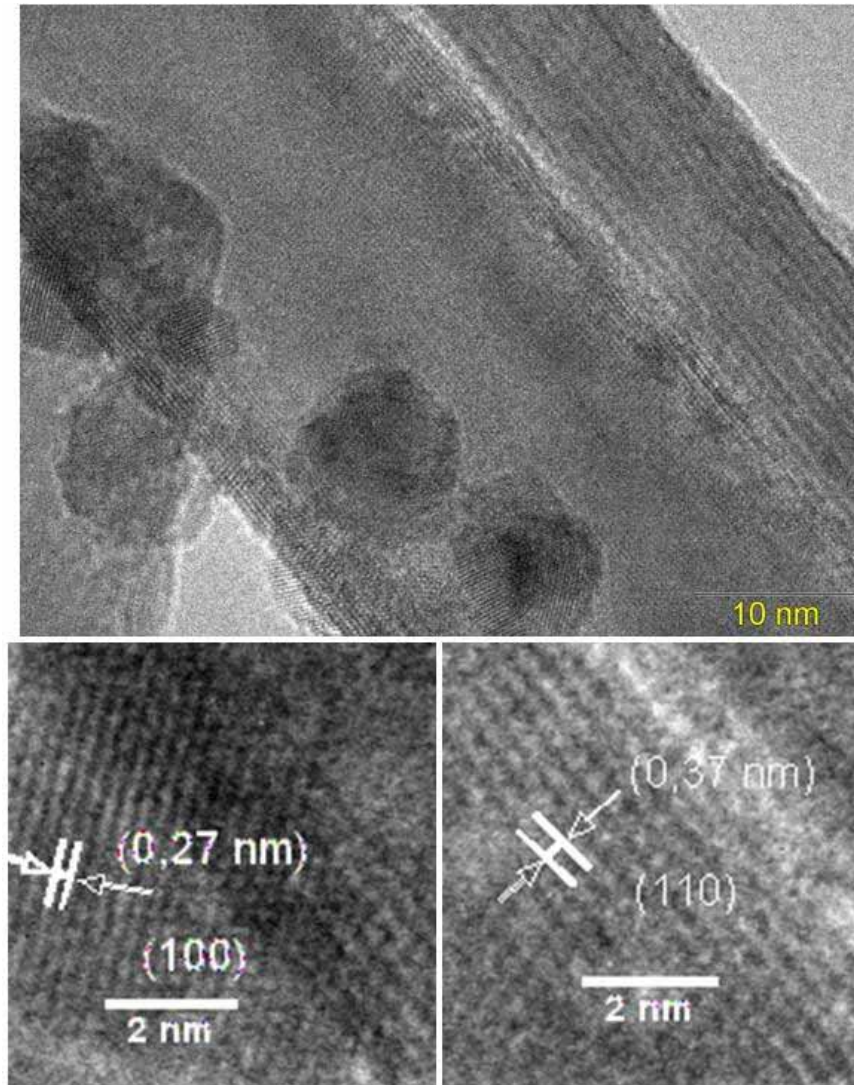
Figura 28: Difratoograma de raios X das estruturas de SnO em forma de discos após serem submetidas ao processo de decoração utilizando a solução de nanopartículas de Pd.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho.

Na Figura 29 podemos observar imagens de HR-TEM das estruturas de fitas modificadas com Pd. Para as fitas observamos uma distância de  $(0,37 \pm 0,01 \text{ nm})$  correspondente aos planos (110) do SnO enquanto para as partículas na superfície, podemos observar uma distância de  $(0,27 \pm 0,01 \text{ nm})$  correspondente aos planos (110) do Pd, confirmando o sucesso na decoração das estruturas de SnO com Pd:

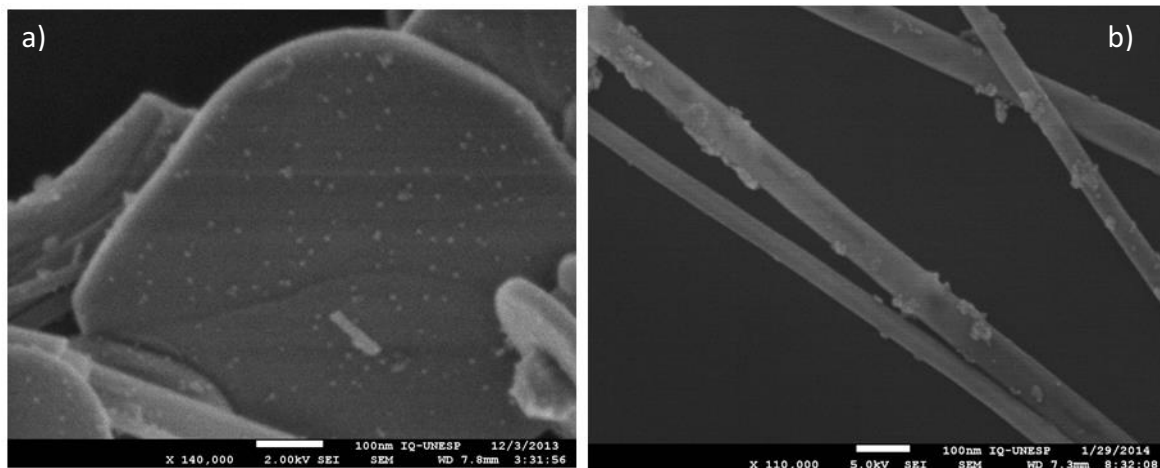
Figura 29: Imagem de HR-TEM de uma nanofita de SnO decorada com Pd. No detalhe: a) distância planar encontrada para as nanopartículas de Pd. b) distância interplanar encontrada para a superfície da fita.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Na Figura 30 podemos observar a imagem FEG-SEM da estrutura de discos e fitas modificados com Pt. Observando a Figura 30 tem-se que a deposição das partículas ocorre sobre a superfície das estruturas, de maneira dispersa sem que ocorresse o recobrimento total da superfície, o que é desejável para os efeitos de sítios catalíticos.

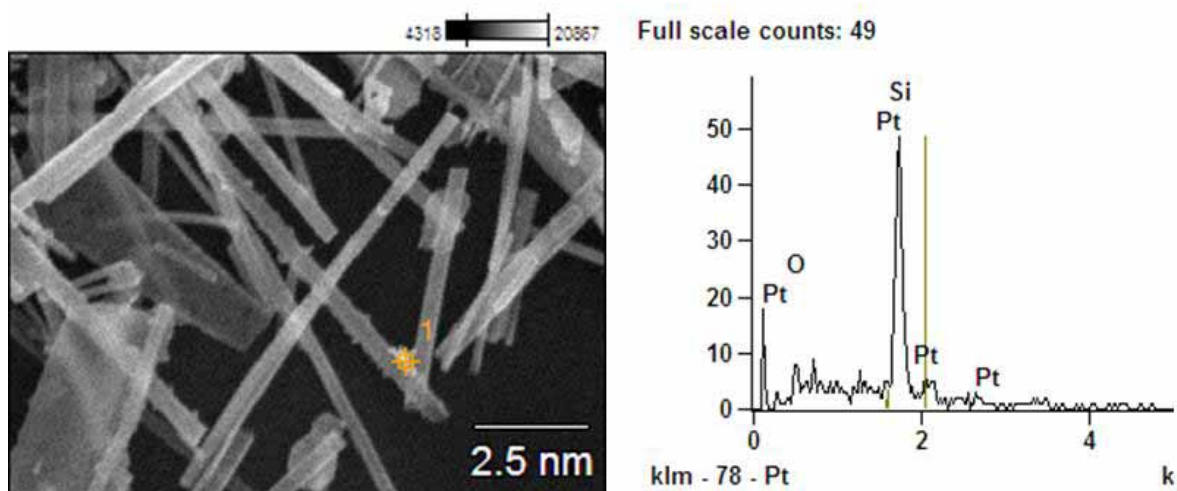
Figura 30: Imagens de FEG-SEM das estruturas de SnO após serem submetidas ao processo de decoração utilizando a solução de nanopartículas de Pt. a) Estruturas em forma de discos b) Estruturas em forma de fitas.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho.

A Figura 31 ilustra a análise por EDS das fitas decoradas, com análise pontual nos clusters de Pt. A platina pode ser resolvida pela linha de energia  $M\alpha_1$ , correspondente a aproximadamente 2,65 keV, indicando a sua presença na superfície das estruturas.

Figura 31: Análise de EDS das estruturas de SnO em forma de fitas após serem submetidas ao processo de decoração utilizando a solução de nanopartículas de Pt. a) Imagens de FEG-SEM b) Espectro de energia dispersiva pontual.

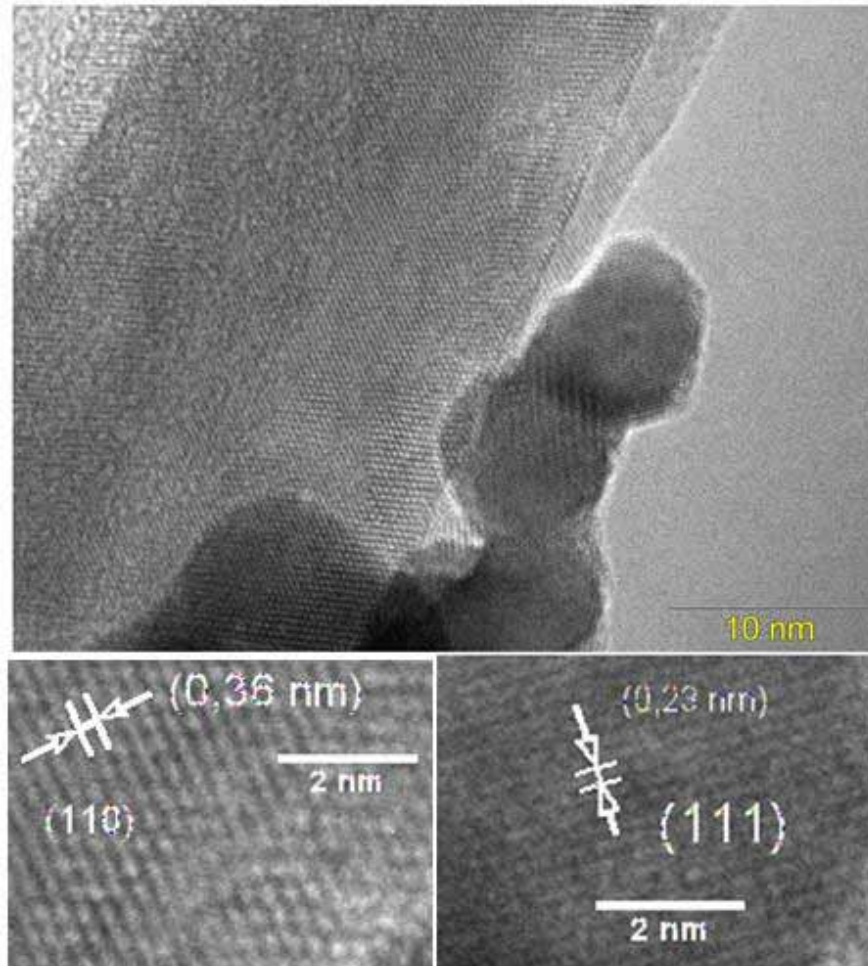


Fonte: Elaboração do autor desse trabalho.

Diferentemente da análise por DRX dos discos modificados com paládio, os picos característicos da platina e prata não puderam ser facilmente distinguidos do sinal de ruído de fundo, ou de superposição como outros picos atribuídos aos óxidos de estanho, por meio de indexação. Entretanto, as análises por EDS e HR-TEM, assim como as posteriores caracterizações elétricas ainda sugerem que a decoração foi bem-sucedida.

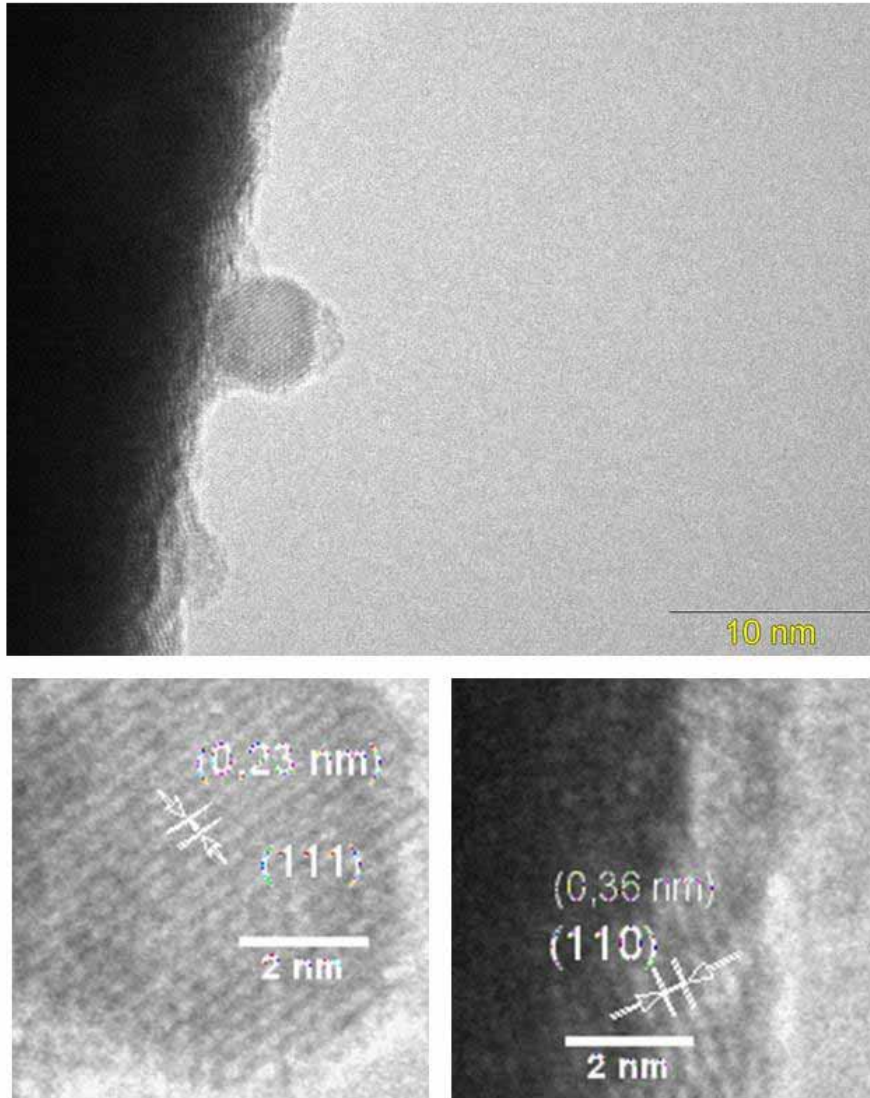
Nas figuras 32 a 33 podemos observar imagens de HR-TEM das estruturas de fitas modificadas com Pt. Para a fita e disco observamos uma distância de  $(0,37 \pm 0,01 \text{ nm})$  correspondente aos planos (110) do SnO enquanto para as partículas na superfície, podemos observar uma distância de  $(0,23 \pm 0,01 \text{ nm})$  correspondente aos planos (111) da Pt. Para a caracterização por HR-TEM da estrutura em forma de disco modificado, foi escolhida uma partícula depositada na borda da estrutura, pois os discos são muito espessos para que esse tipo de caracterização fosse possível na superfície próxima ao centro da face superior.

Figura 32: Imagem de HR-TEM de uma nanofita de SnO decorada com Pt. No detalhe: a) distância planar encontrada para as nanopartículas de Pt b) distância interplanar encontrada para a superfície da fita.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho.

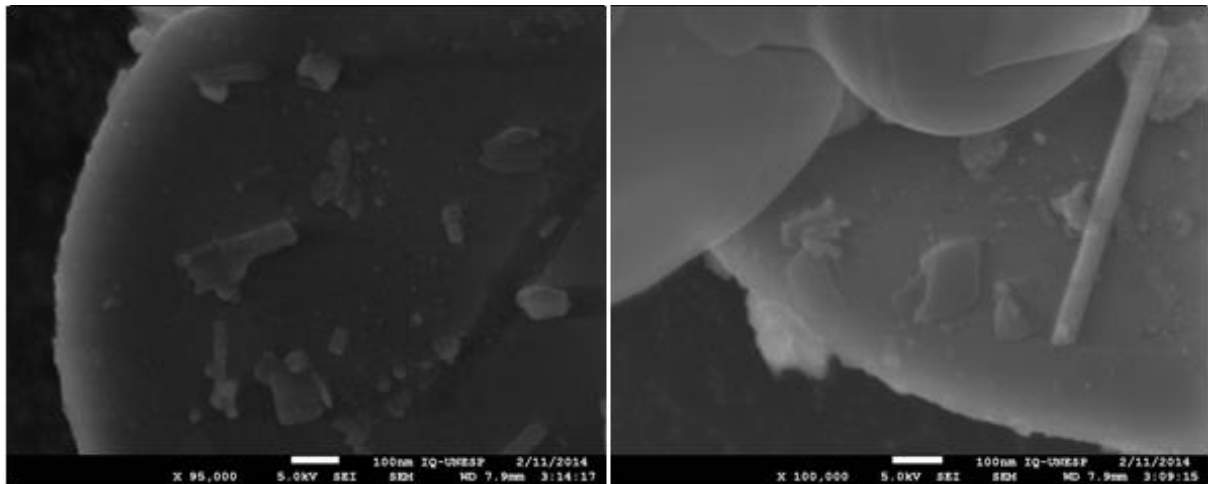
Figura 33: Imagem de HR-TEM de um disco de SnO decorado com Pt. No detalhe: a) distância planar encontrada para as nanopartículas de Pt. b) distância interplanar encontrada para a superfície da fita.



. Fonte: Elaboração do autor desse trabalho.

Na Figura 34 podemos observar a imagem FEG-SEM da estrutura de discos modificados com Ag. Observando a Figura 34 tem-se que também ocorreu a deposição das partículas na superfície das estruturas, mas neste caso a distribuição foi menos homogênea, o que deve estar relacionado com a distribuição não uniforme encontrada para as nanopartículas de prata.

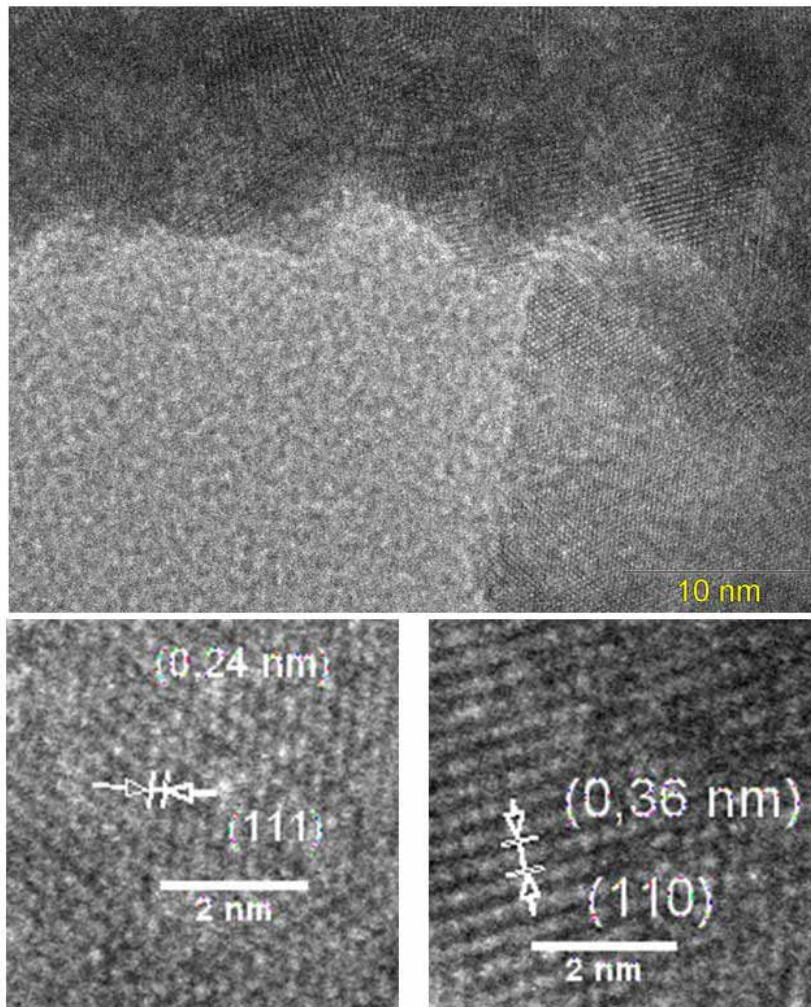
Figura 34: Imagens de FEG-SEM das estruturas de SnO após serem submetidas ao processo de decoração utilizando a solução de nanopartículas de Ag.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho.

Na Figura 35 podemos observar imagens de HR-TEM de uma estrutura de disco modificada com Ag. A borda do disco apresentou distâncias interplanares de  $(0,37 \pm 0,01 \text{ nm})$  correspondente aos planos (110) do SnO enquanto para as partículas na superfície, podemos observar uma distância de  $(0,24 \pm 0,01 \text{ nm})$  correspondente aos planos (111) da Ag metálica:

Figura 35: Imagem de HR-TEM da borda de uma estrutura de SnO em forma de disco decorado com Pd. No detalhe: a) distância planar encontrada para a nanopartículas de Pt b) distância interplanar encontrada para a superfície da fita.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho.

## 4.2 Caracterização das nanoestruturas como sensores de gás

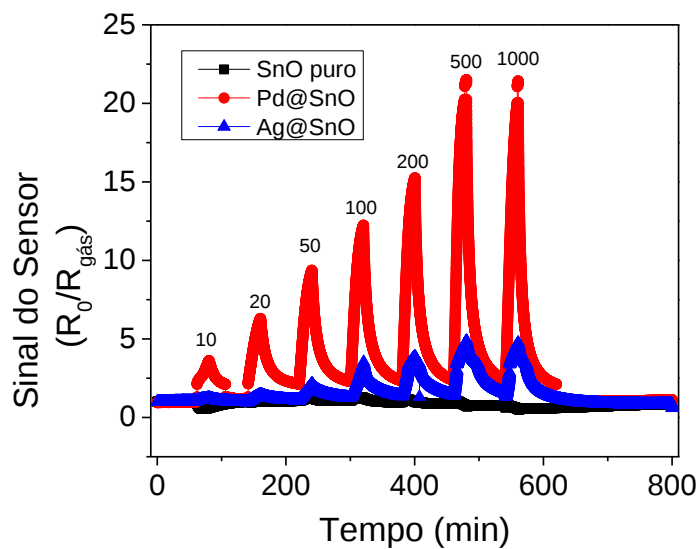
### 4.2.1 Caracterização das nanoestruturas como sensores de H<sub>2</sub>

As Figuras 36 a 40 apresentam o resultado das medidas sensoras para as estruturas de SnO em formas de discos puros e modificadas com Pd e Ag, expressas na forma do sinal do sensor calculado em função do tempo, para um programa de exposição. Esse programa consistiu em submeter o material a um fluxo alternado entre ar sintético durante 60 minutos e H<sub>2</sub> misturado com ar sintético, em concentrações progressivamente maiores (10 ppm, 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm, 500 ppm e 1000 ppm) durante 20 minutos. Os materiais modificados com

platina apresentaram valores de resistência maiores que o limite superior de leitura do sistema de caracterização elétricas, portanto não foram caracterizados nessa etapa.

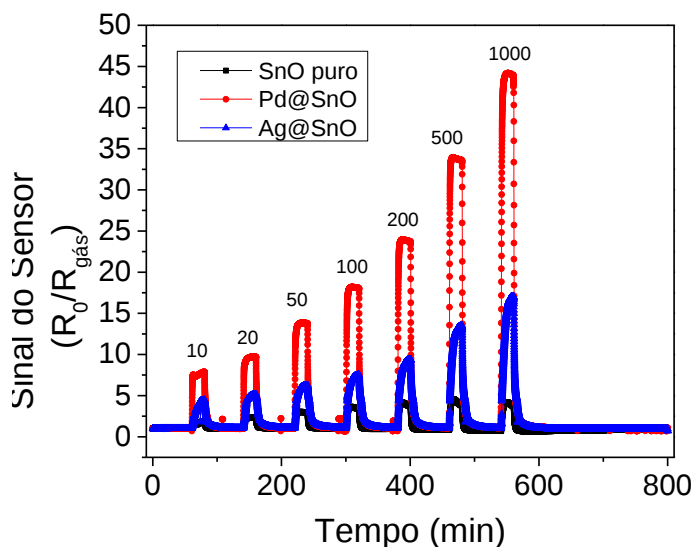
Todos os materiais apresentaram diminuição na resistência elétrica nessa etapa, de forma que o sinal do sensor foi calculado para um semicondutor tipo n exposto a um gás redutor (razão entre a resistência do material na ausência do gás e a resistência do material na presença do gás), segundo a definição expressa na equação 3:

Figura 36: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de discos, puras e modificadas para exposição ao gás H<sub>2</sub>, a 150 °C



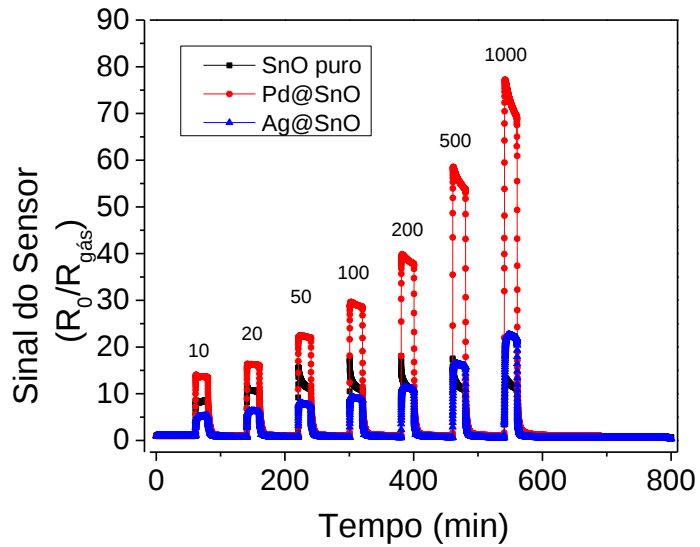
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 37: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de discos, puras e modificadas para exposição ao gás H<sub>2</sub>, a 200 °C.



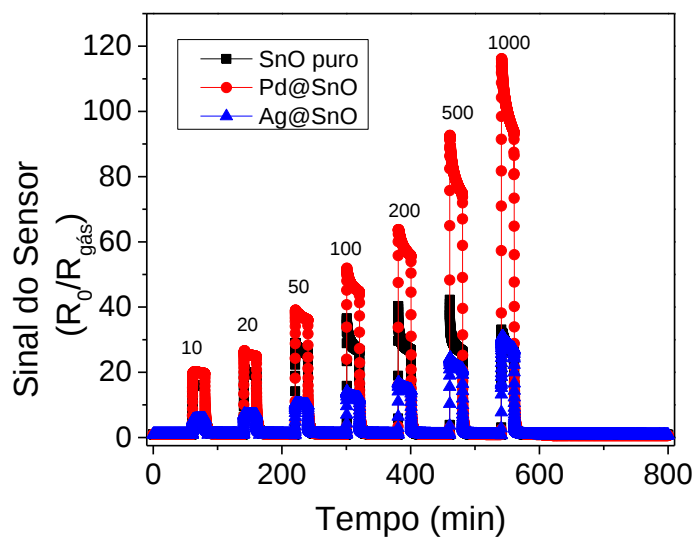
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 38: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de discos, puras e modificadas para exposição ao gás  $H_2$ , a 250 °C.



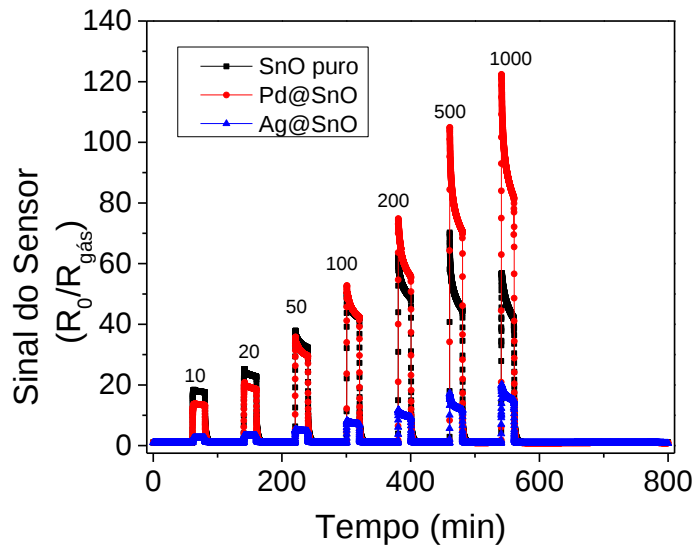
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 39: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de discos, puras e modificadas para exposição ao gás  $H_2$ , a 300 °C.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

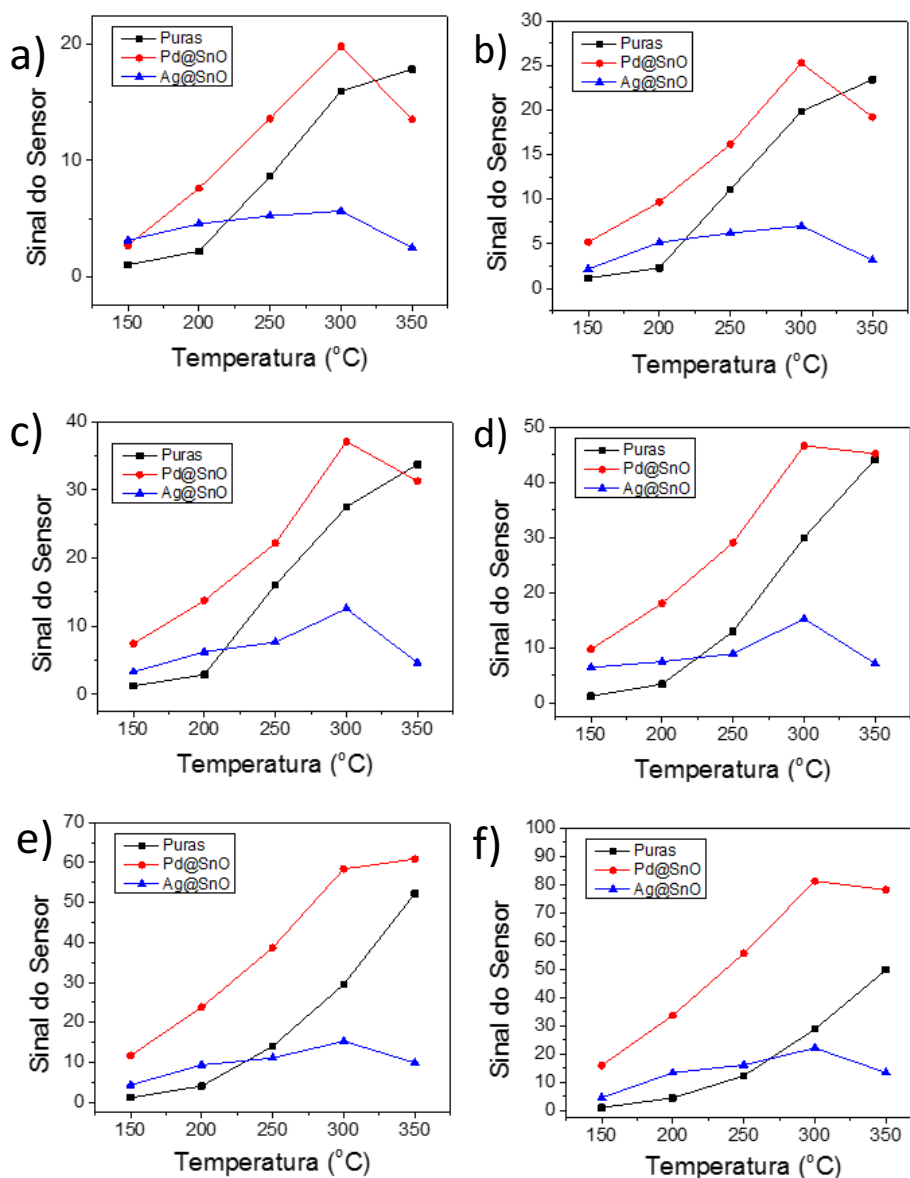
Figura 40: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de discos, puras e modificadas para exposição ao gás  $H_2$ , a  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Os resultados de sinal do sensor máximo em função da temperatura, para cada concentração medida pode ser observado na Figura 41. Observa-se que para todas as amostras, existe um aumento no sinal do sensor com o aumento da temperatura de trabalho no intervalo entre  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , atingindo um máximo em  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  para as estruturas modificadas com Pd e Ag. Os discos puros registraram maior sinal de sensor em  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

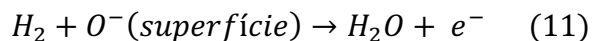
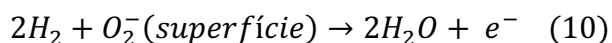
Figura 41: Sinal do sensor máximo obtido para as estruturas de SnO em forma de discos, puras e modificadas, em função da temperatura, para exposição ao gás H<sub>2</sub> em diferentes concentrações: a) 20 ppm b) 50 ppm c) 100 ppm d) 200 ppm e) 500 ppm e f) 1000 ppm



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

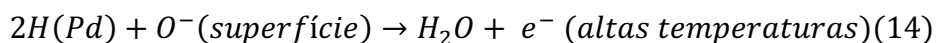
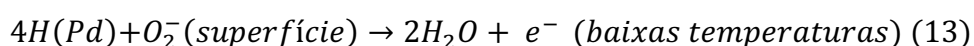
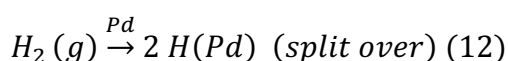
O mecanismo de interação entre óxidos de estanho e o gás H<sub>2</sub>, em condições de atmosfera ambiente, pode ser atribuído a dois principais processos: a adsorção direta das moléculas de H<sub>2</sub> na superfície do óxido (em combinação com os buracos eletrônicos proveniente de vacâncias de oxigênio) e as interação de reações químicas (quimisorção) entre o gás e as espécies de oxigênio atômico (O<sup>-</sup>) ou molecular (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) presentes na sua superfície, liberando elétrons condutores que

diminuem a resistência elétrica do material conforme esquematizado nas equações 10 e 11.



Em baixas temperaturas de trabalho (100°C a 200 °C) as espécies de oxigênio estão predominantemente na forma molecular (menos reativa) enquanto em temperaturas mais elevadas (maiores que 250°C) as espécies estão predominantemente na forma atômica (mais reativa), explicando a relação entre o aumento do sinal do sensor e a temperatura.

Quando comparadas as estruturas puras, as estruturas modificadas com Pd apresentaram maior sinal de sensor em praticamente todas as condições, exceto na temperatura de 350°C para baixas concentrações (menores que 100 ppm), indicando que as partículas de paládio estão agindo como catalisadores no mecanismo de interação entre a superfície do óxido e o gás. Esse fenômeno pode ser explicado propondo-se um mecanismo de sensibilização química em que a molécula de H<sub>2</sub> dissocia-se na superfície do paládio, fenômeno conhecido como *split-over*<sup>57</sup> e é difundido para a superfície do óxido, reagindo com as espécies de oxigênio (O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>), fenômeno conhecido como *spillover*<sup>20</sup>. Após a difusão, o sítio catalítico de Pd torna-se disponível para reagir novamente, conforme esquematizado nas equações de 12 a 14:

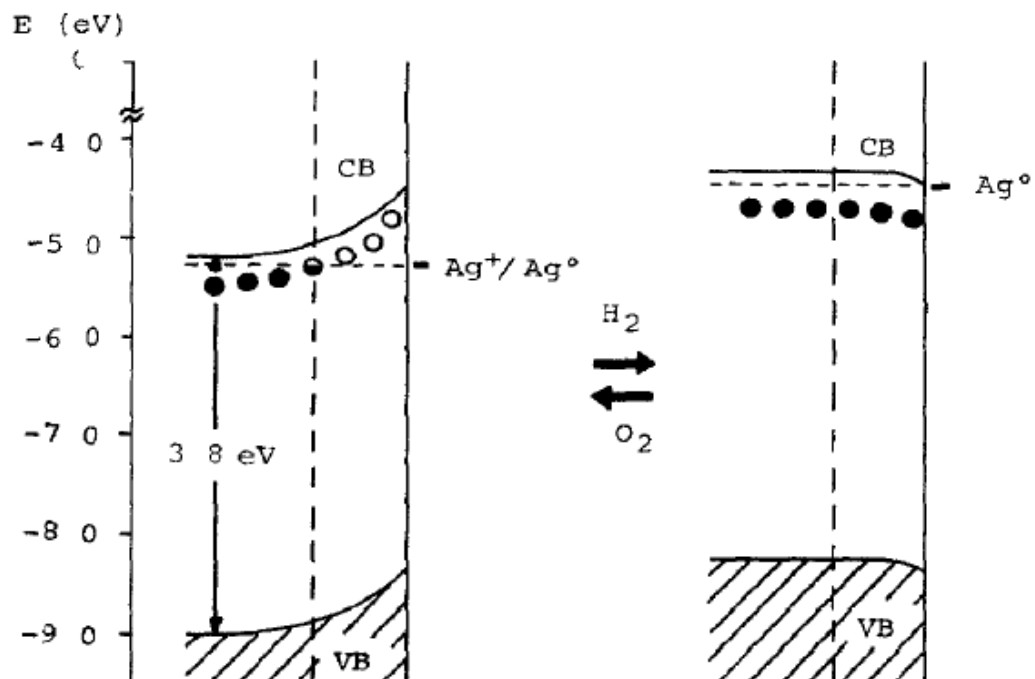


A introdução dessa etapa de dissociação facilita o processo de quimisorção, de forma que o sinal do sensor é maior para os materiais modificados. Para as medidas em concentrações de 10 ppm e 20 ppm a 350 °C, as estruturas modificadas com Pd apresentaram resposta ligeiramente inferior as estruturas não modificadas, provavelmente por conta da cinética do equilíbrio de adsorção de H<sub>2</sub> no Pd não estar possibilitando o efeito de *spillover* de forma significativa.

As amostras modificadas com Ag apresentaram maior sinal de sensor que as amostras puras para as medidas em 150°C e 200°C, mas apresentaram menor sinal

sensor para temperaturas superiores a 250 °C. Além disso, o valor da resistência das estruturas modificadas com Ag foi dez vezes maior que os das estruturas não modificadas (na ordem de  $10^5 \Omega$  enquanto as estruturas não modificadas apresentaram valores típicos na ordem de  $10^4 \Omega$  para as medidas realizadas a 250°C). Esses resultados sugerem que, diferentemente das estruturas modificadas com Pd, o efeito catalisador provocado pela decoração de Ag é melhor explicado pelo mecanismo de sensibilização eletrônica<sup>58</sup>, em atmosferas contendo oxigênio (como no caso das medidas sensoras realizadas, composta por  $H_2$  em ar sintético) as partículas de prata depositadas na superfície do óxido são compostas por Ag em três estados de oxidação (Ag, AgO e  $Ag_2O$ ), comportando-se como um par redox ( $Ag^0/Ag^+$ ). Na presença de um gás oxidante ( $O_2$ ), para que o equilíbrio eletrônico seja atingido na interface óxido/partícula, o nível de Fermi do óxido é nivelado com o par redox, gerando uma região de depleção de elétrons em torno da partícula catalisadora. Ao interagir com o gás redutor ( $H_2$ ) a energia de Fermi do contato é deslocada para ser igual a função de trabalho da prata metálica, resultando em um aumento da condutividade, conforme observado Figura 42<sup>59</sup>.

Figura 42: Modelo de estrutura de bandas proposto por Yamazoe et al, para descrever o efeito de sensibilização eletrostática promovido pela modificação com Ag na superfície de  $SnO_2$

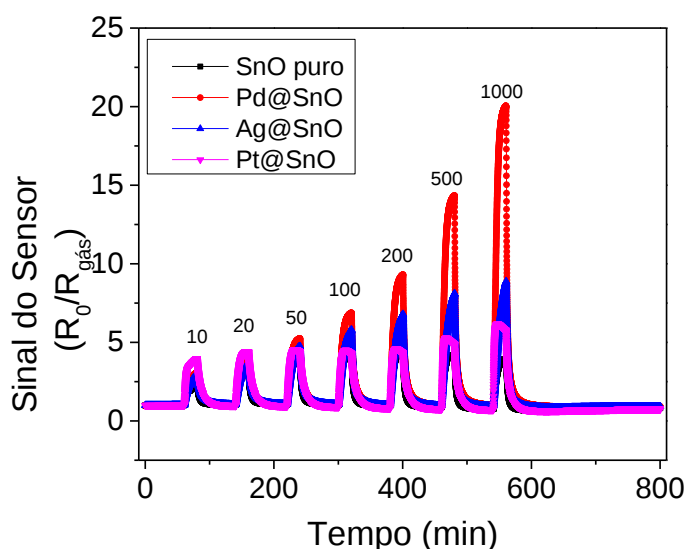


Fonte: (59)

Esse fenômeno também foi observado por Chaudhary et al, em que sensores de  $\text{SnO}_2$  modificados com Ag, também apresentaram aumento na sensibilidade para  $\text{H}_2$  em temperaturas inferiores a  $250^\circ\text{C}$  após a modificação<sup>18</sup>. Em temperaturas mais elevadas ( $250^\circ\text{C}$  e maiores), apesar de pouca literatura ser encontrada sobre esse assunto, a transferência eletrônica pode ser prejudicada em função da maior cinética de dessorção das molécula, evitando um efeito mais pronunciado do catalisador.

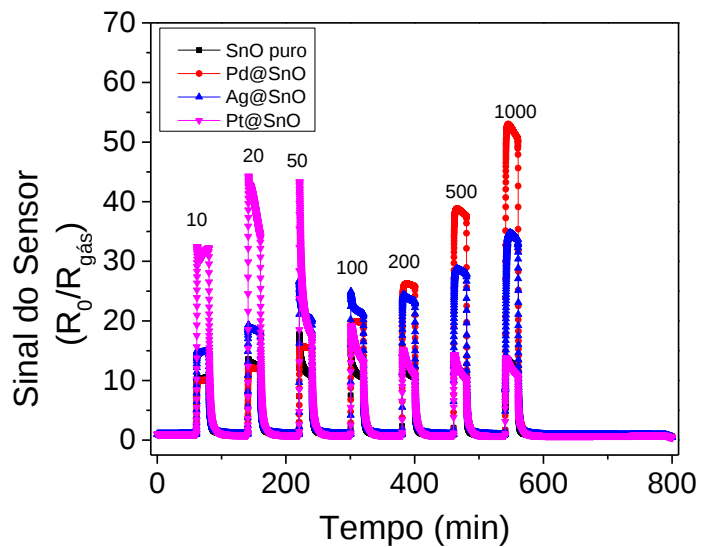
As Figuras 43 a 46 apresentam o resultado das medidas sensoras expressas na forma do sinal do sensor calculado em função do tempo e o programa de exposição ao gás  $\text{H}_2$ , expresso em concentração em função do tempo para as estruturas de  $\text{SnO}$  em forma de fitas, puras e modificadas com os metais. Os materiais também comportaram-se como semicondutores tipo n, apresentando diminuição na resistência elétrica quando expostos ao gás  $\text{H}_2$ , de caráter redutor. O sinal do sensor foi calculado da mesma forma que para os discos, utilizando a definição descrita na equação 3 e o programa de exposição foi semelhante ao descrito no item anterior deste trabalho.

Figura 43: Sinal do sensor das estruturas de  $\text{SnO}$  em forma de fitas, puras e modificadas para exposição ao gás  $\text{H}_2$ , a  $200^\circ\text{C}$ .



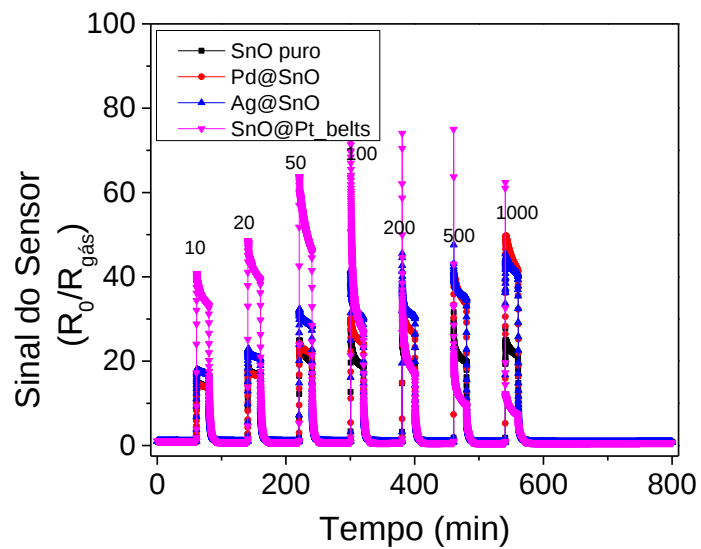
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 44: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas para exposição ao gás  $H_2$ , a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



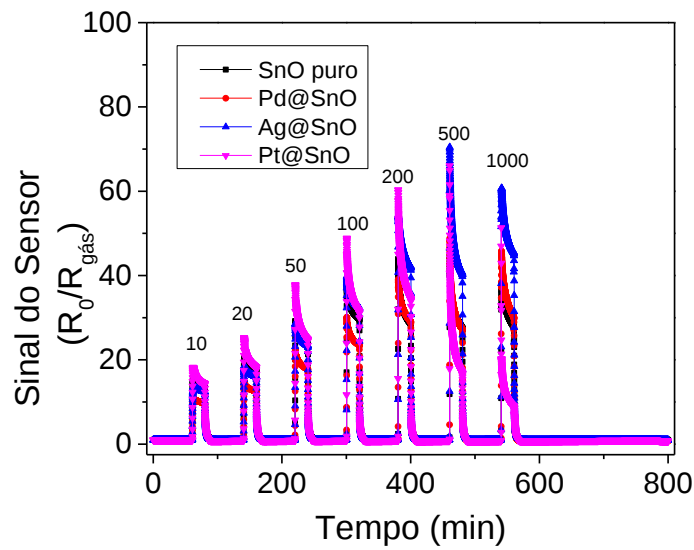
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 45: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas para exposição ao gás  $H_2$ , a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

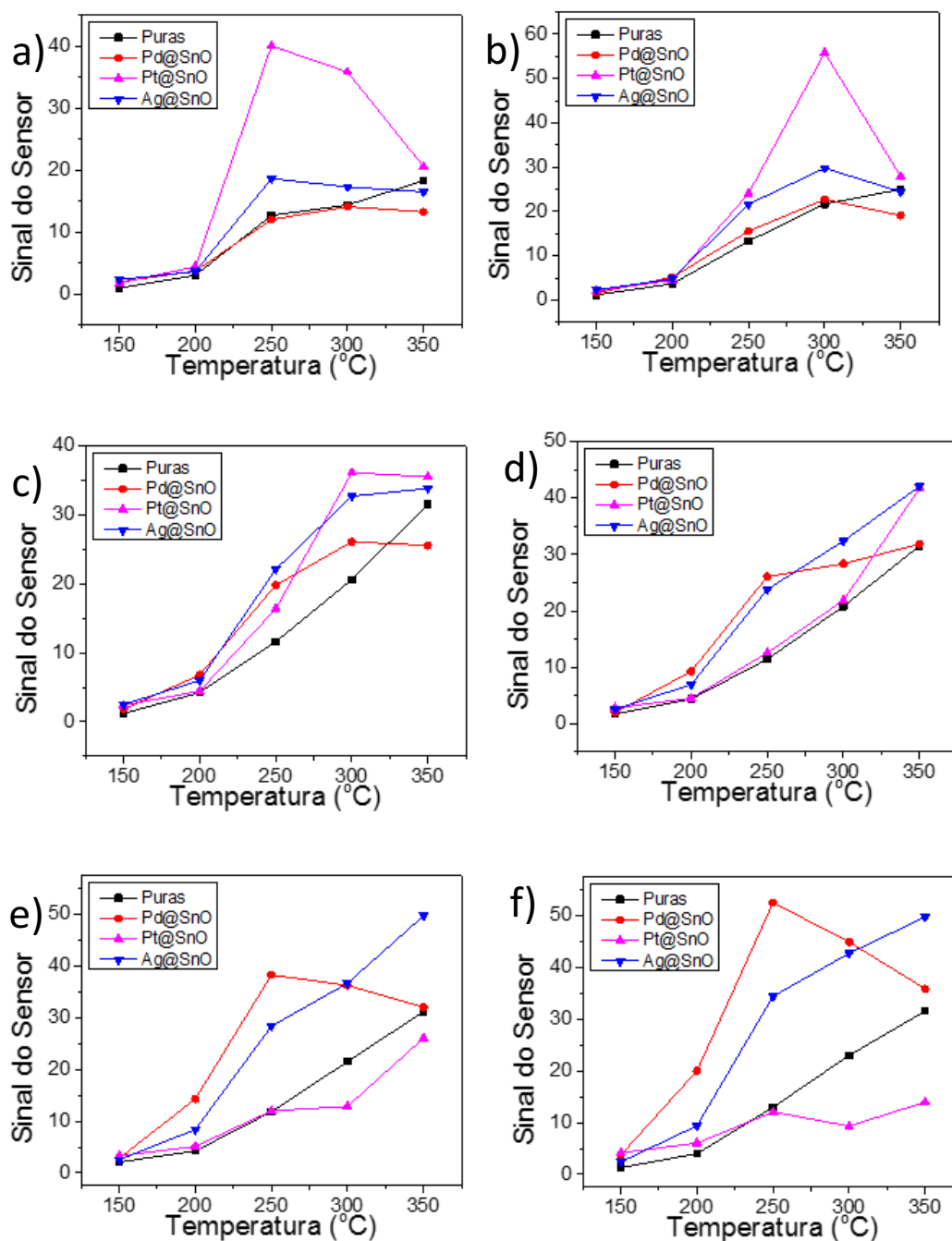
Figura 46: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas para exposição ao gás  $H_2$ , a  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Os resultados de sinal do sensor máximo em função da temperatura, para cada concentração medida pode ser observado na Figura 47. Para as estruturas não modificadas, observou-se o mesmo comportamento que as estruturas em forma de discos apresentaram: aumento na resposta sensora com o aumento de temperatura. As estruturas modificadas com Pd, Pt e Ag apresentaram, de forma geral aumento no sinal sensor com o aumento de temperatura atingindo um sinal máximo em  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  ou  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  dependendo da concentração.

Figura 47: Sinal do sensor máximo obtido para as estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas, em função da temperatura, para exposição ao gás H<sub>2</sub> em diferentes concentrações: a) 20 ppm b) 50 ppm c) 100 ppm d) 200 ppm e) 500 ppm e f) 1000 ppm.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

As estruturas em forma de fita modificadas com Pd apresentaram aumento no sinal do sensor quando comparadas as estruturas puras, em decorrência do mesmo fenômeno de sensibilização química presente nas estruturas em forma de discos,

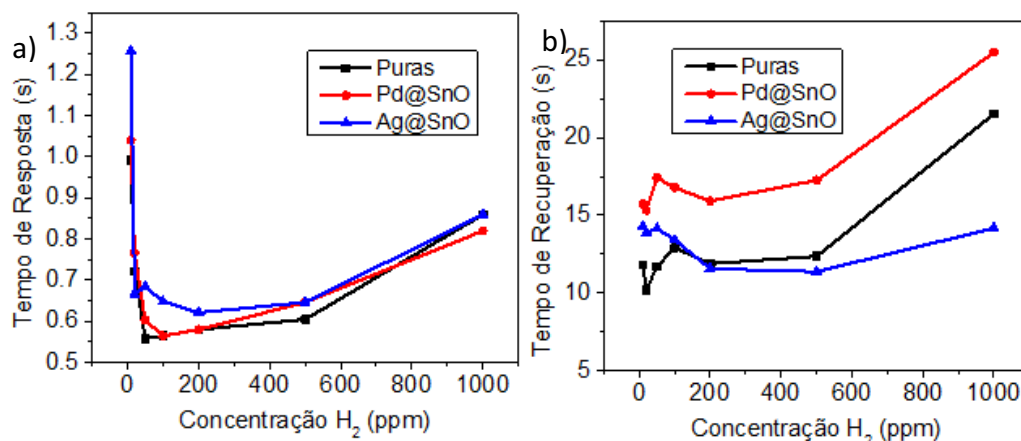
apesar de o sinal ser menor quando comparados nas mesmas condições. As diferenças entre os resultados nas duas fases podem ser atribuídas ao fato do disco apresentar uma superfície exposta da face (001), com os lone pairs responsáveis pela interação com os absorbatos, enquanto as fitas apresentam maior área superficial.

As estruturas modificadas com prata apresentaram maior sinal de sensor em todas as temperaturas que as estruturas puras. O fato da modificação com Ag ter maior impacto nas estruturas de nanofitas pode ser explicado ao considerarmos que as regiões de depleção do efeito eletrônico cobrem um volume relativo maior nesse material, por possuir duas dimensões na escala de nanômetros, permitindo maior sobreposição dessas regiões por partículas depositadas em todos os lados do material.

As nanoestruturas modificadas com Pt apresentaram sinal maior que as estruturas não modificadas para concentrações inferiores a 500 ppm. Essa disparidade no efeito provocado em baixas e altas concentrações indica que está ocorrendo saturação do gás, com comprometimento da estabilidade em concentrações superiores. O valor da resistência das estruturas modificadas com Pt também foi maior que os das estruturas não modificadas, com uma variação média em duas ordens de grandeza (na ordem de  $10^6 \Omega$  enquanto as estruturas não modificadas apresentaram valores típicos na ordem de  $10^4 \Omega$ , para medidas feitas a 250 °C), o que é um indicativo de efeito eletrônico, uma vez que um sistema Pt/PtO<sub>x</sub> aumenta a região deficiente em elétrons em torno das espécies de oxigênio adsorvidas, efeito que já foi observado em estudos com sensores de H<sub>2</sub> baseados em estruturas de SnO<sub>2</sub> modificadas com Pt<sup>60</sup>. Existem estudos que identificaram por meio de espectroscopia de fotoelétrons que partículas de Pt depositados na superfície de SnO<sub>2</sub> podem atuar como catalisadores na reação do H<sub>2</sub> com a superfície do óxido, tanto por meio de adsorção na superfície do metal, quanto como redutor de espécies de PtO<sub>x</sub><sup>61</sup>, portanto um efeito de sensibilização química também pode estar acontecendo na interação.

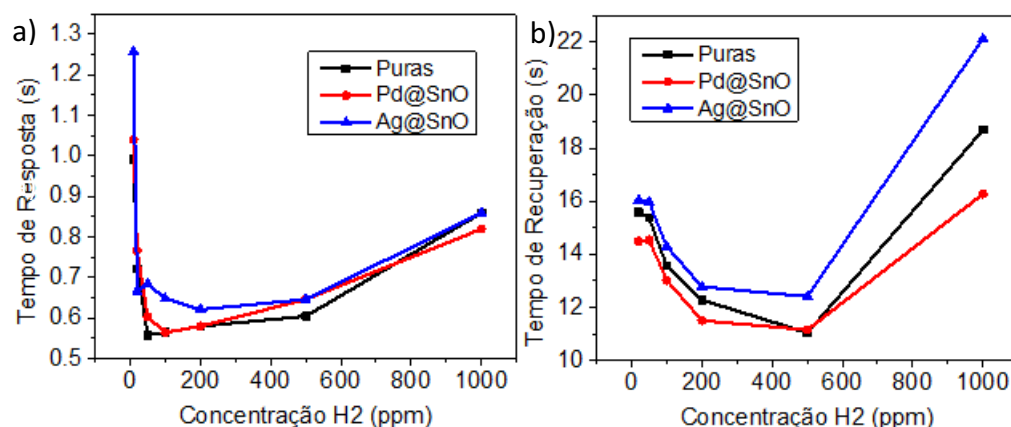
As Figuras 48 e 49 apresentam os resultados de tempo de resposta e recuperação para as medidas sensoras feitas a 300 °C.

Figura 48: Tempo de resposta (a) e tempo de recuperação (b) para as medidas sensoras para  $H_2$ , para as estruturas em forma de discos puras e modificadas na temperatura de 300 °C.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 49: Tempo de resposta (a) e tempo de recuperação (b) para as medidas sensoras para  $H_2$ , para as estruturas em forma de fitas puras e modificadas na temperatura de 300 °C



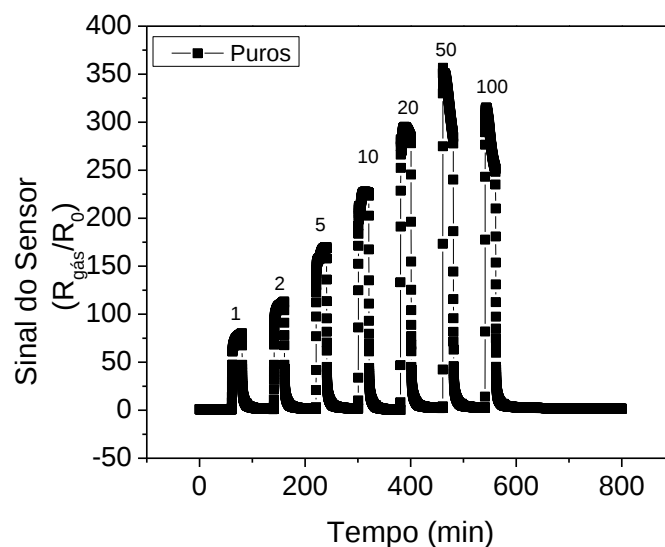
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

#### 4.2.2 Caracterização das nanoestruturas como sensores de $NO_2$

As Figuras 50 a 52 apresentam o resultado das medidas sensoras expressas na forma do sinal do sensor calculado em função do tempo e o programa de exposição ao gás  $NO_2$ , expresso em concentração em função do tempo para as estruturas de  $SnO$  em forma de disco, puras e modificadas com os metais Ag, Pd e Pt. O programa de exposição consistiu em submeter o material a um fluxo alternado entre ar sintético durante 60 minutos e  $NO_2$  misturado com ar sintético, em concentrações progressivamente maiores (1 ppm, 0 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm e 100 ppm) durante 20 minutos.

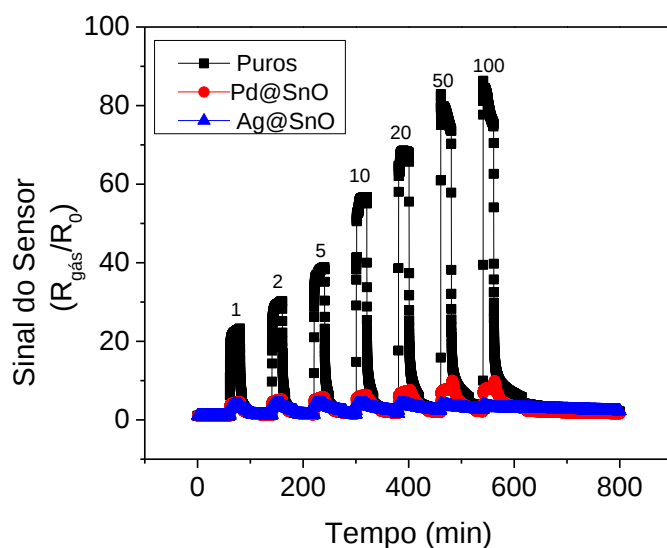
Os materiais apresentaram aumento na resistência elétrica mediante à exposição ao gás oxidante  $\text{NO}_2$  de forma que o sinal do sensor foi calculado para um semicondutor tipo n exposto a um gás oxidante (razão entre a resistência do material exposto ao gás pela resistência do material na ausência do gás), segundo a definição expressa na equação 4. Para as medidas realizadas em temperaturas inferiores a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  todas as estruturas modificadas apresentaram grande instabilidade na corrente elétrica, e muitas vezes a resistência elétrica obtida foi maior que o limite superior de leitura do equipamento. Assim sendo, as amostras não foram caracterizadas nessas temperaturas. O mesmo ocorreu para a amostra decorada com Ag a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  e para as amostras decoradas com Pt a  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , que também não puderam ser caracterizadas nessas condições.

Figura 50: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de discos para exposição ao gás  $\text{NO}_2$ , a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .



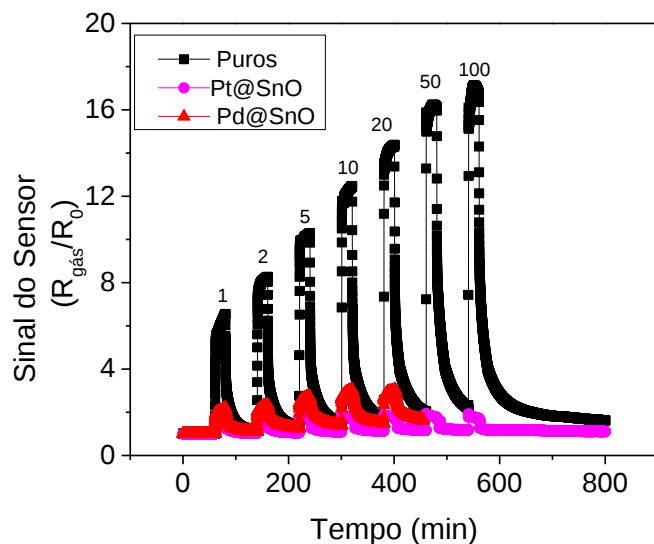
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 51: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de discos para exposição ao gás NO<sub>2</sub>, a 250 °C.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 52: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de discos para exposição ao gás NO<sub>2</sub>, a 300 °C.

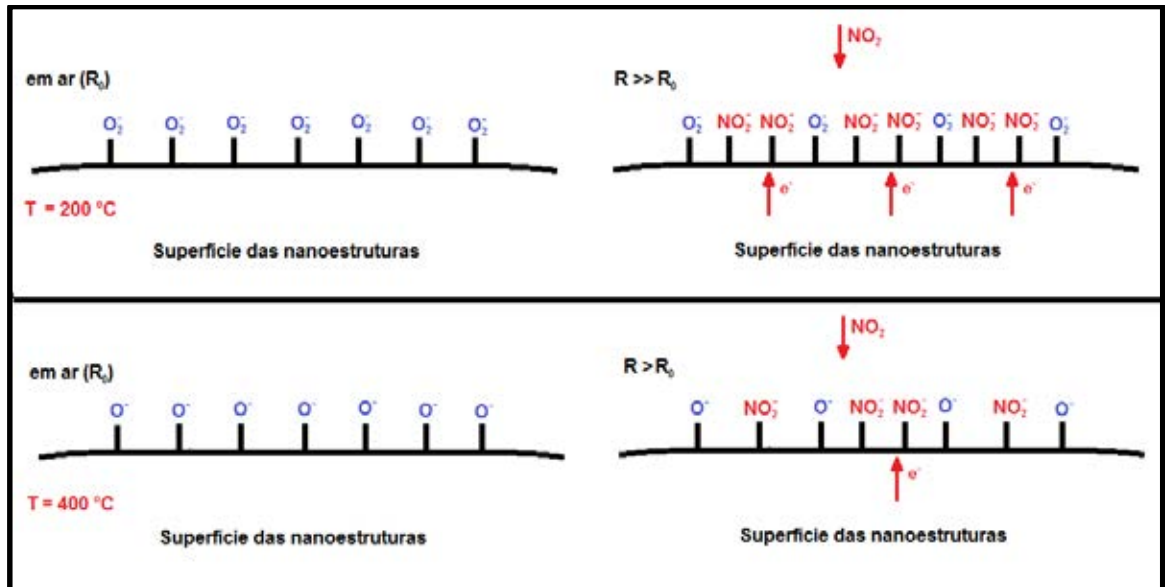


Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Observamos que as estruturas não modificadas apresentaram alta sensibilidade para NO<sub>2</sub>, com o sinal do sensor máximo registrado para as médias realizadas a 200°C. O modelo proposto por Suman<sup>51</sup> et al. para o mecanismo consiste na interação entre o NO<sub>2</sub> e pares de elétrons isolados (*lone pairs*) presentes

na superfície do SnO, efetivamente retirando elétrons da camada de condução, resultando no aumento da resistência observado:

Figura 53: Representação do mecanismo proposto para a interação entre o gás  $\text{NO}_2$  e a superfície do SnO, em altas e baixas temperaturas de operação.



Fonte (51)

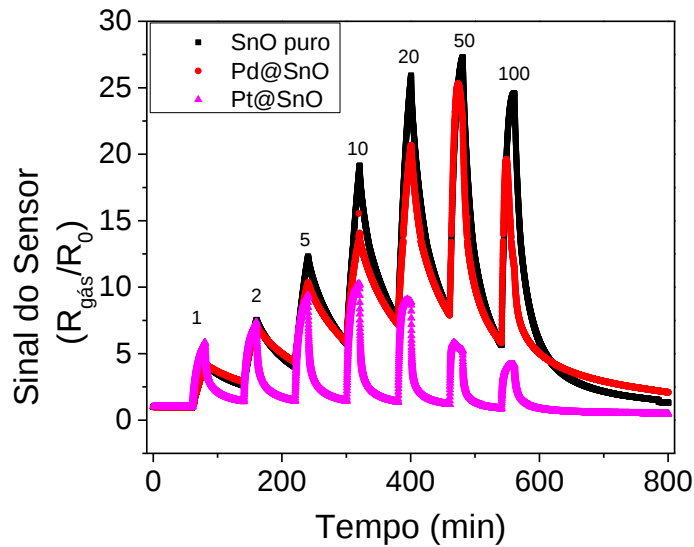
Como o oxigênio absorvido e o  $\text{NO}_2$  competem pelos pares eletrônicos isolados, o maior sinal de sensor acontece com as espécies de oxigênio molecular ( $\text{O}_2^-$ ) do que atômico ( $\text{O}^-$ ), o que explica a temperatura de sinal máximo.

Nas configurações em que foi possível medir as estruturas decoradas, todas apresentaram sinal de sensor muito inferior às estruturas puras, o que sugere que os modificadores estão diminuindo a disponibilidade dos pares eletrônicos, de forma que o efeito eletrônico e as barreiras de junção atuam como desativantes nas reações de absorção.

As Figuras 54 a 59 apresentam o resultado das medidas sensoras expressas na forma do sinal do sensor calculado em função do tempo e o programa de exposição ao gás  $\text{NO}_2$ , expresso em concentração em função do tempo para as estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas com os metais. Os materiais também comportaram-se como semicondutores tipo n, apresentando aumento na resistência elétrica quando expostos ao gás  $\text{NO}_2$ , de caráter oxidante. O sinal do sensor foi calculado da mesma forma que para os discos, utilizando a

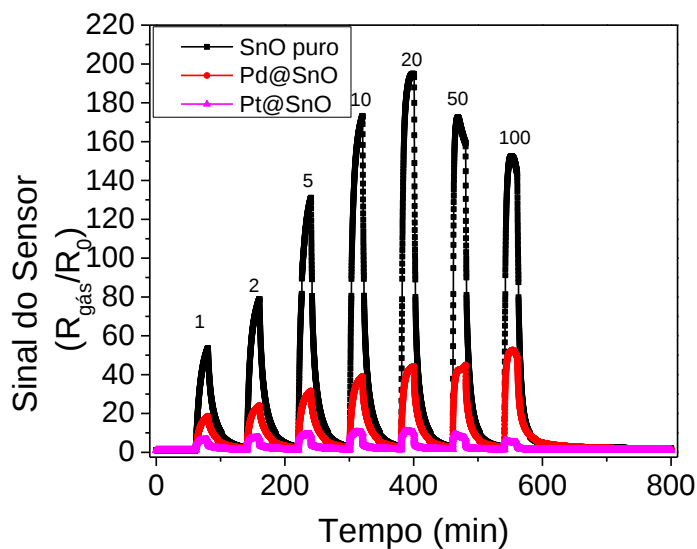
definição descrita na equação 4 e o programa de exposição foi semelhante ao utilizados para as caracterizações dos discos.

Figura 54: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas para exposição ao gás NO<sub>2</sub>, a 100 °C.:



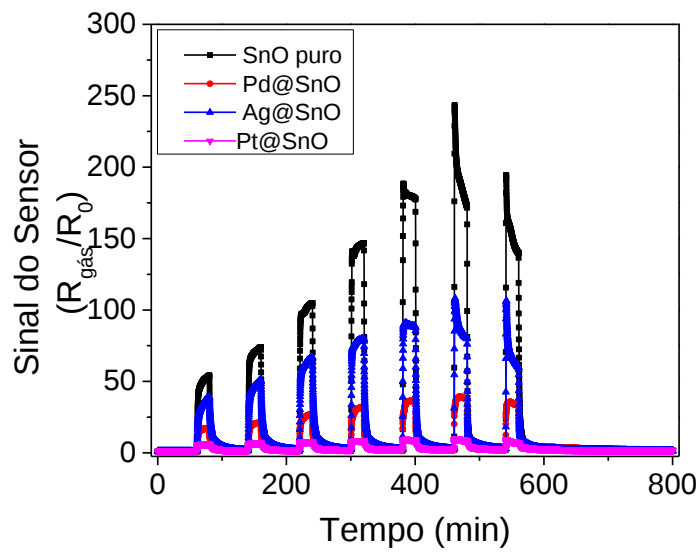
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 55: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas para exposição ao gás NO<sub>2</sub>, a 150 °C.:



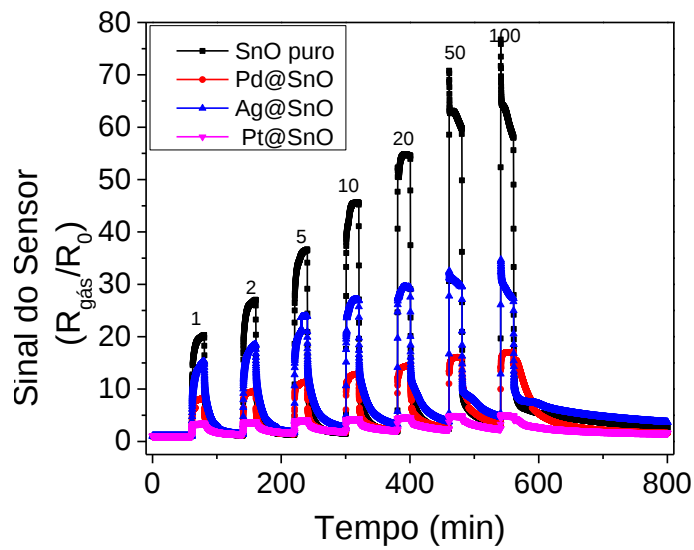
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 56: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas para exposição ao gás NO<sub>2</sub>, a 200 °C.:



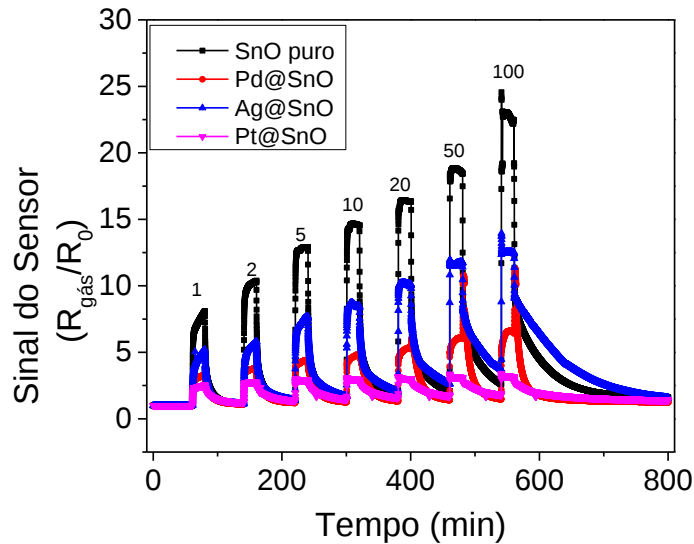
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 57: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas para exposição ao gás NO<sub>2</sub>, a 250 °C.:



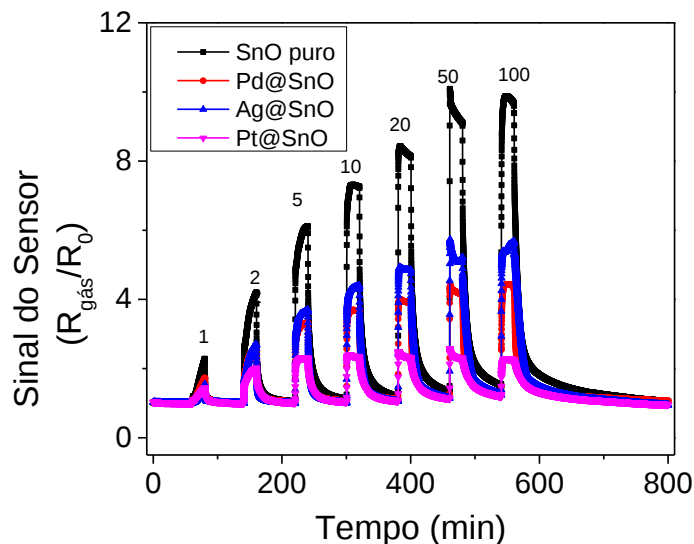
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 58: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas para exposição ao gás NO<sub>2</sub>, a 300 °C.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

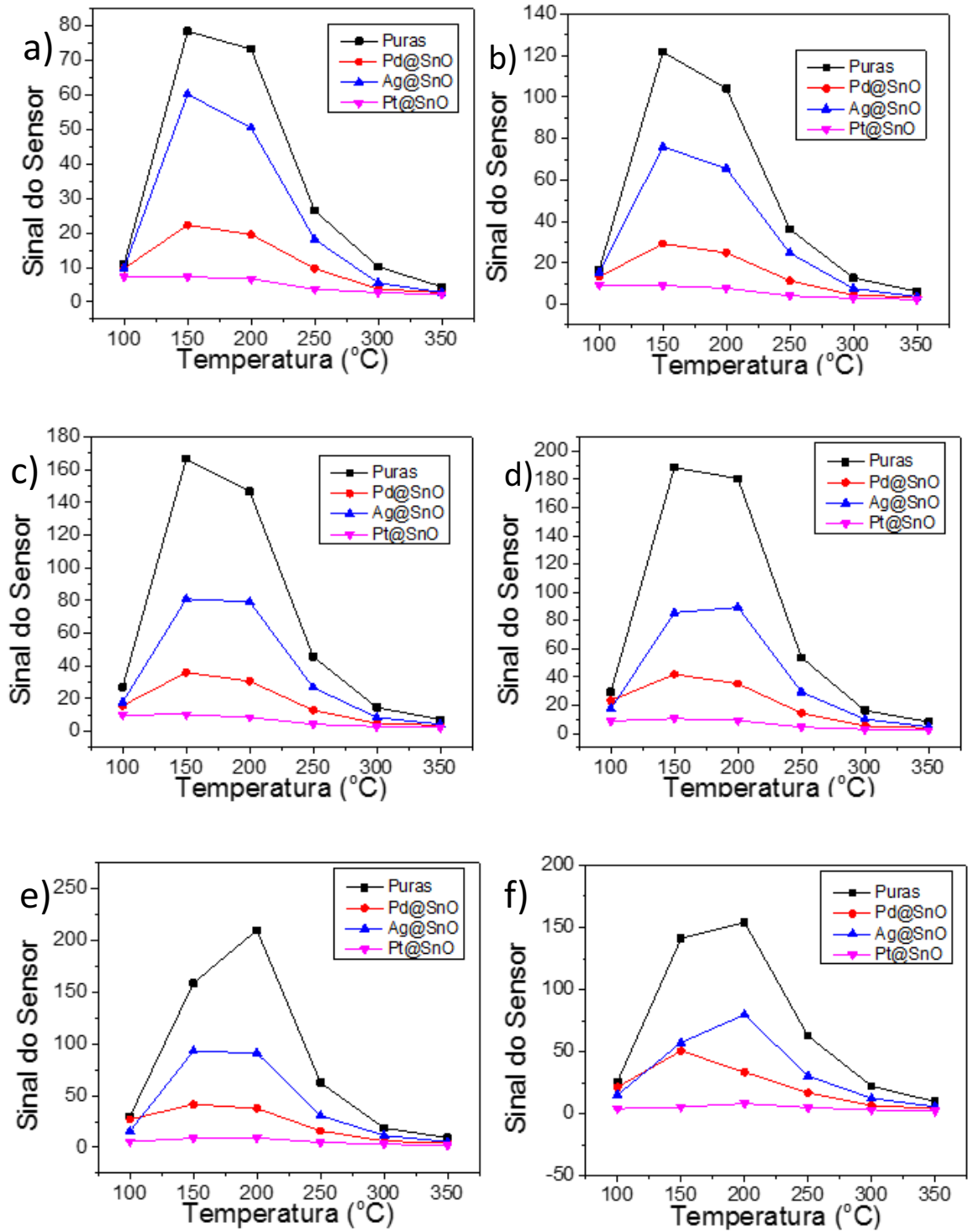
Figura 59: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas para exposição ao gás NO<sub>2</sub>, a 350 °C



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Os resultados de sinal do sensor máximo em função da temperatura, para cada concentração medida pode ser observado na Figura 60. Para todos os materiais, observou-se o sinal de sensor máximo nas temperaturas entre 150°C e 200 °C.

Figura 60: Sinal do sensor máximo obtido para as estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas, em função da temperatura, para exposição ao gás NO<sub>2</sub> em diferentes concentrações: a) 2 ppm b) 5 ppm c) 10 ppm d) 20 ppm e) 50 ppm e f) 100 ppm.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

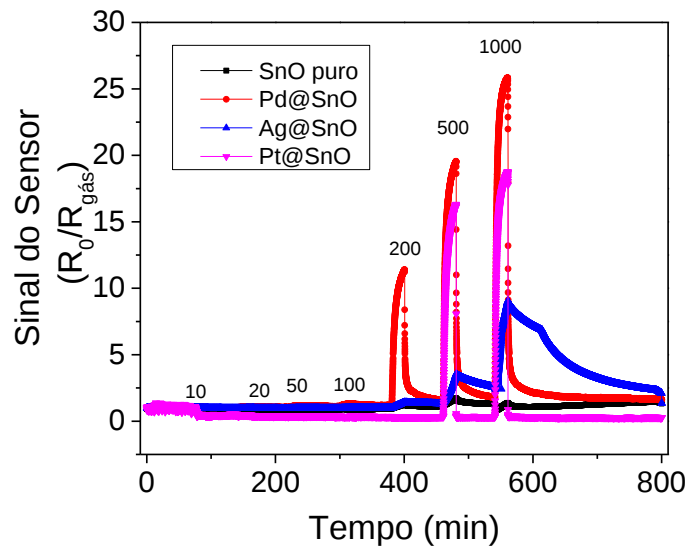
Quando comparadas às estruturas em forma de discos, as estruturas em forma de fita apresentaram menor sensibilidade que as estruturas em forma de disco exatamente por não terem uma grande superfície exposta com os planos (001). A área total exposta das fitas é maior, mas a existência dos lones pairs no plano (001) exposto proporciona maior sinal do sensor aos discos. Novamente, as estruturas modificadas apresentaram decréscimo na sensibilidade, indicando que o efeito eletrônico está diminuindo a disponibilidade dos pares eletrônicos da superfície do SnO.

As estruturas modificadas apresentaram grande instabilidade nos patamares de exposição, de forma que a discussão de tempo de resposta e recuperação não puderam ser apropriadamente representados ou discutidos nessa etapa.

#### 4.2.3 Caracterização das nanoestruturas como sensores de CO

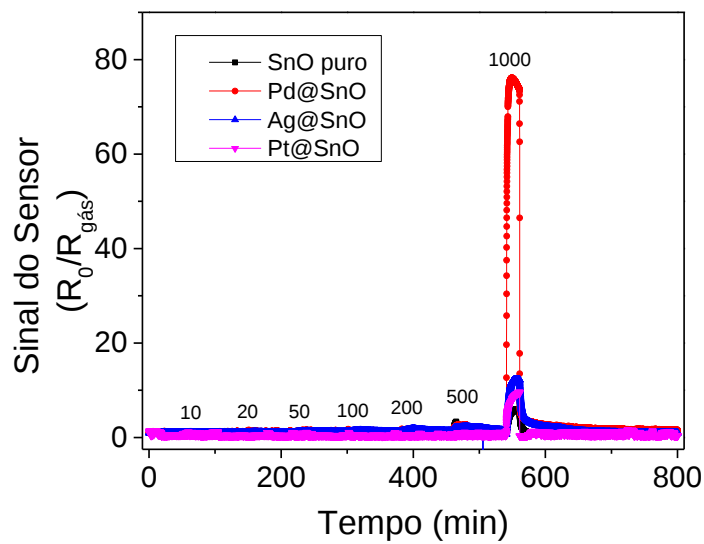
As Figuras 61 a 64 apresentam o resultado das medidas sensoras expressas na forma do sinal do sensor calculado em função do tempo e o programa de exposição ao gás CO, para as estruturas de SnO em forma de disco, puras e modificadas com os metais. O sinal do sensor foi calculado para um semicondutor tipo n exposto a um redutor (razão entre a resistência do material na ausência do gás e a resistência do material quando exposto ao gás pela resistência do material), segundo a definição expressa na equação 3. O programa utilizado foi igual ao descrito para as caracterizações para o gás H<sub>2</sub> reportado na seção 4.2.1 deste trabalho.

Figura 61: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de discos, puras e modificadas para exposição ao gás CO, a 100 °C.



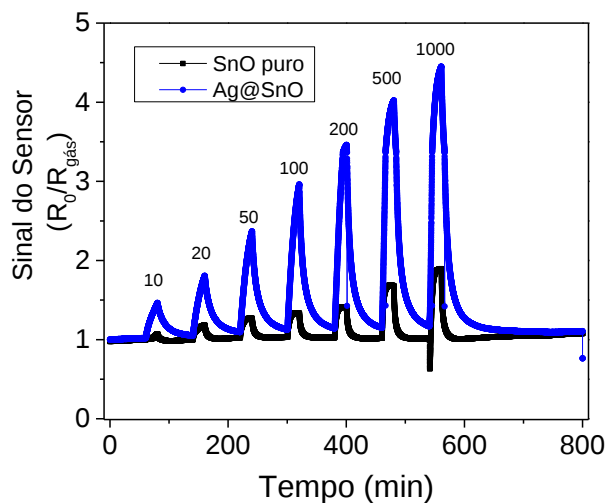
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 62: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de discos, puras e modificadas para exposição ao gás CO, a 150 °C.



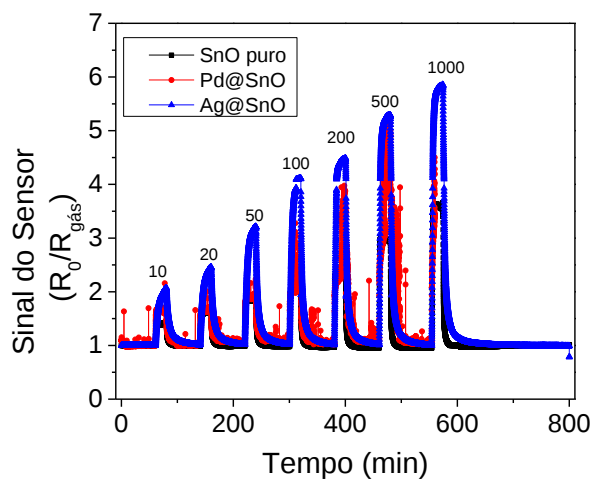
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 63: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de discos, puras e modificadas para exposição ao gás CO, a 250 °C.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 64: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de discos, puras e modificadas para exposição ao gás CO, a 300 °C.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Os resultados de sinal do sensor máximo em função da temperatura, para cada concentração medida pode ser observado na Figura 65. Todos os materiais apresentaram diminuição na resistência elétrica quando expostos ao gás CO, indicando que este atua como gás redutor, mediante ao comportamento semicondutor tipo n.

O mecanismo de interação entre o CO e os óxidos de estanho pode ser atribuído a reação entre o gás e as espécies de oxigênio adsorvidas na superfície do óxido<sup>62</sup>. Com a oxidação de CO para CO<sub>2</sub>, existe a liberação de um elétron na rede

do óxido, diminuindo sua resistência elétrica, conforme esquematizado nas equações 11 e 12:

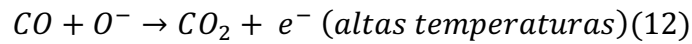
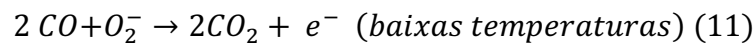
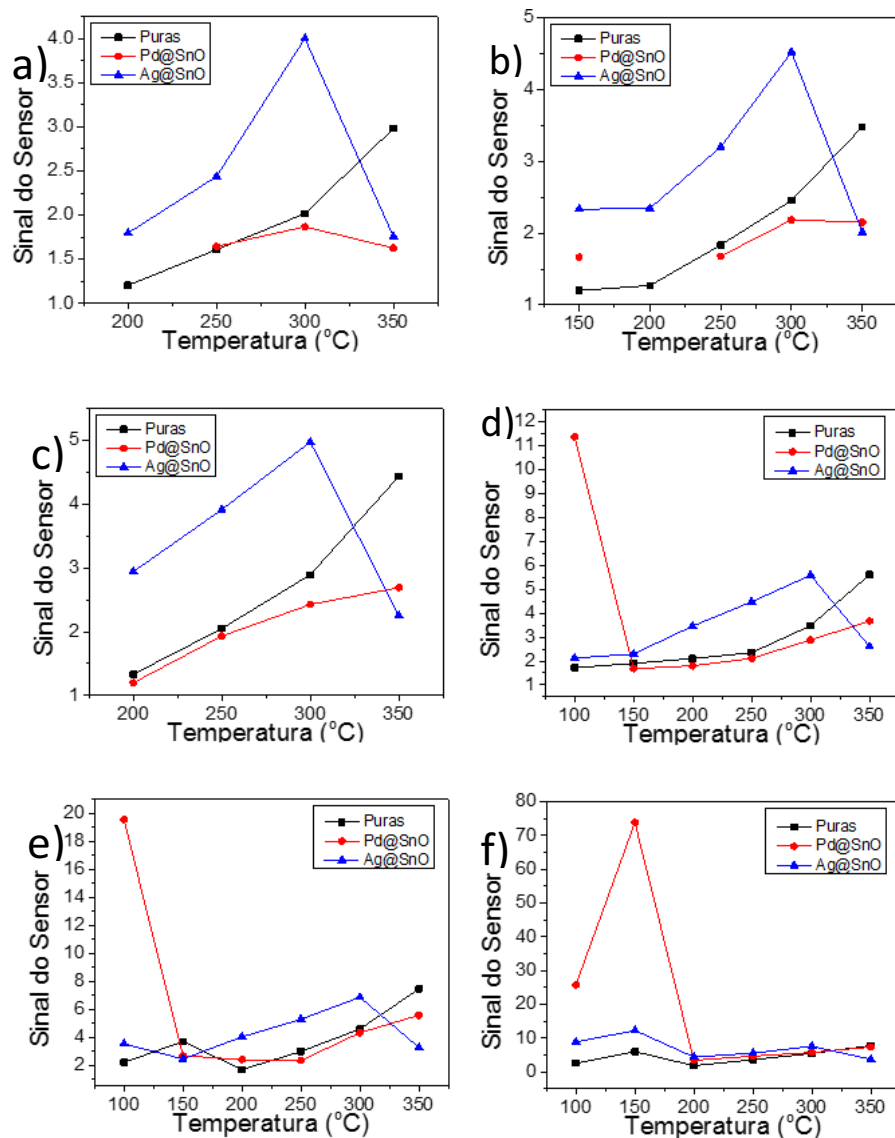


Figura 65: Sinal do sensor máximo obtido para as estruturas de SnO em forma de discos, puras e modificadas, em função da temperatura, para exposição ao gás CO em diferentes concentrações: a) 20 ppm b) 50 ppm c) 100 ppm d) 200 ppm e) 500 ppm e f) 1000 ppm

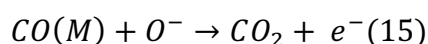
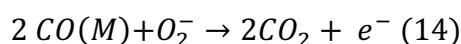
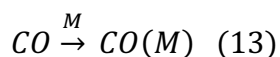


Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

As estruturas puras apresentam uma tendência de aumento do sinal do sensor com o aumento da temperatura, mas o sinal de sensor foi muito inferior ao sinal obtido para hidrogênio, de forma que é possível afirmar que esses sensores não são

muito eficientes para essa aplicação, embora interessantes do ponto de vista científico.

As estruturas modificadas com Pd e Pt apresentaram sinal de sensor muito superior as estruturas puras para a detecção de CO, para baixas temperaturas (inferior a 200°C) e alta concentração (220 ppm e maior). Esse fenômeno pode ser explicado ao considerar-se que as moléculas de CO são capazes de se adsorver na superfície de metais do grupo 10 (Pd, Pt, Ni), por meio da retroação  $\pi$ , que ocorre entre o orbital molecular  $\pi^*$  vazio do CO e os elétrons nos orbitais d preenchidos no metal<sup>63</sup>. Após essa adsorção, o fenômeno spillover permite a realocação da espécie adsorvida, para reagir com o oxigênio da superfície do óxido, promovendo o efeito de catálise por sensibilização química, conforme esquematizado nas equações de 13 a 15:



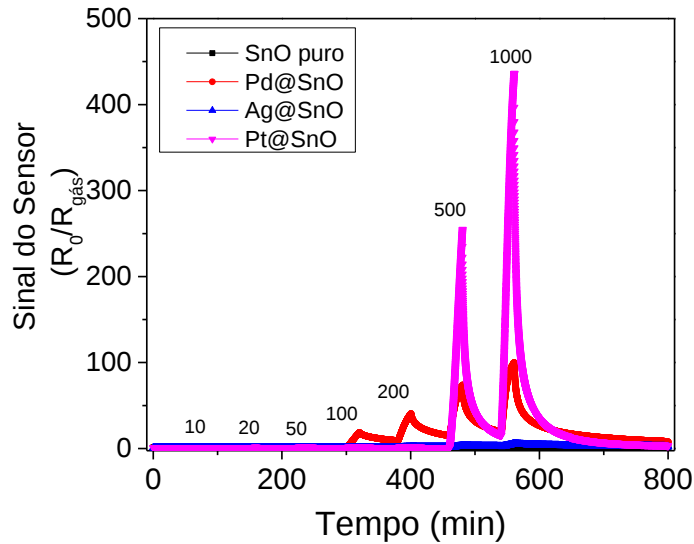
Esse tipo de catálise foi demonstrado em sensores de CO baseados em estruturas de SnO<sub>2</sub> modificado com Pd<sup>64</sup> e Pt<sup>65</sup>. Três fenômenos podem ser apontados como responsáveis pela perda da atividade catalítica em temperaturas superiores a 200°C: a adsorção de CO é mais favorável em temperaturas mais baixas (0-200 °C)<sup>64</sup>, a mudança das espécies moleculares para atômicas de oxigênio e a possível oxidação direta do CO para CO<sub>2</sub> que pode ocorrer na superfície do paládio em temperaturas maiores que 150 °C<sup>66</sup> ou da platina em temperaturas maiores que 100 °C<sup>67</sup>.

As superfícies modificadas com Ag apresentaram sinal de sensor um pouco maior que as estruturas não modificadas, que indica a ocorrência de sensibilização eletrônica, fenômeno previamente observado em sensores de SnO<sub>2</sub> modificados com Ag<sup>68</sup>.

As Figuras 67 a 70 apresentam o resultado das medidas sensoras expressas na forma do sinal do sensor calculado em função do tempo e o programa de exposição ao gás CO, expresso em concentração em função do tempo para as estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas com os metais. O programa de exposição e cálculo do sinal do sensor foram análogos as caracterizações das estruturas em forma de discos. Os resultados de sinal do sensor

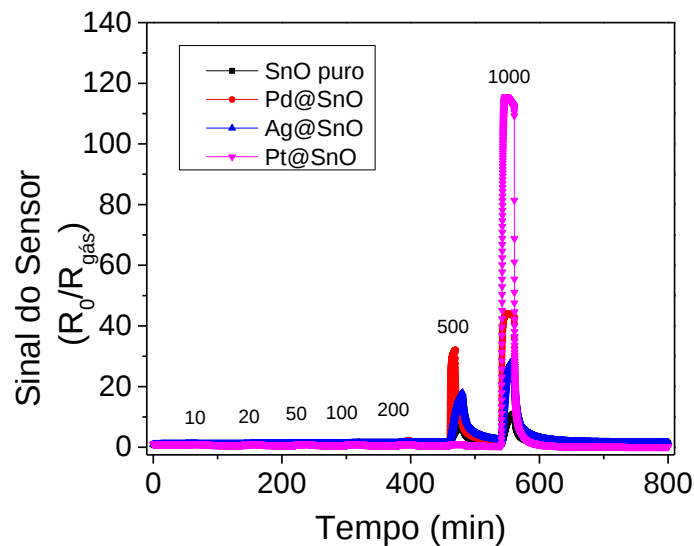
máximo em função da temperatura, para cada concentração medida pode ser observados na figura 71.

Figura 66: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas para exposição ao gás CO, a 100 °C.



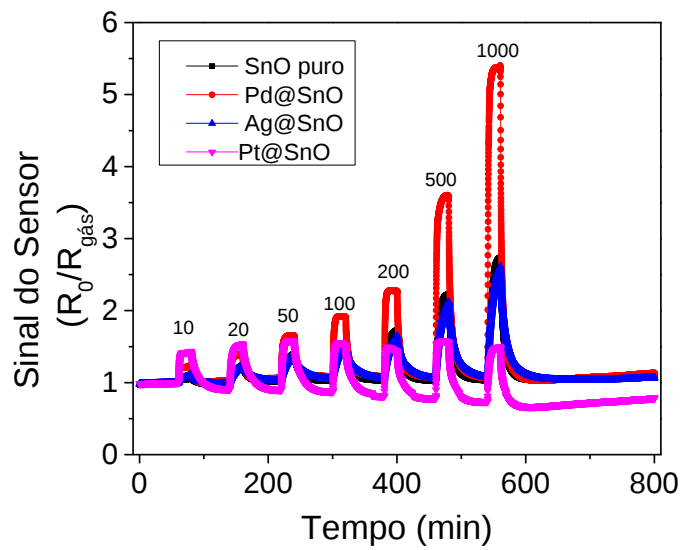
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 67: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas para exposição ao gás CO, a 150 °C



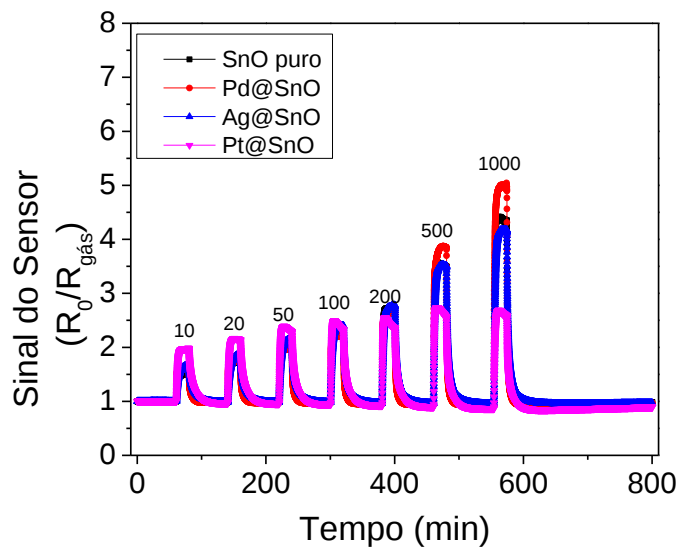
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 68: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas para exposição ao gás CO, a 200 °C



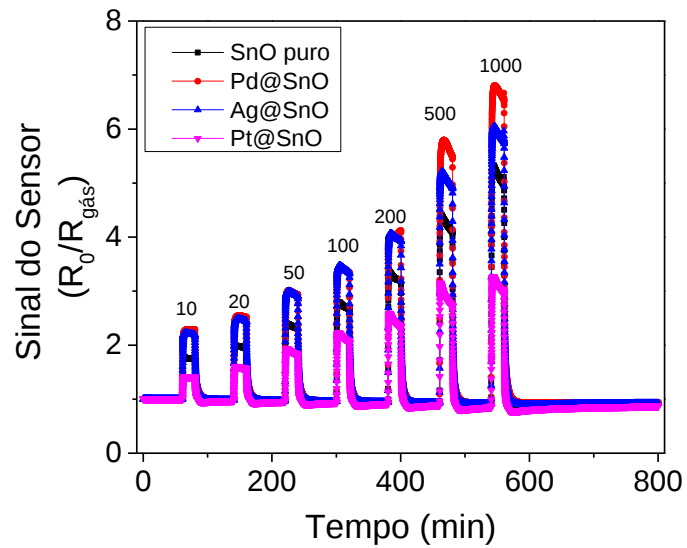
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 69: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas para exposição ao gás CO, a 250 °C



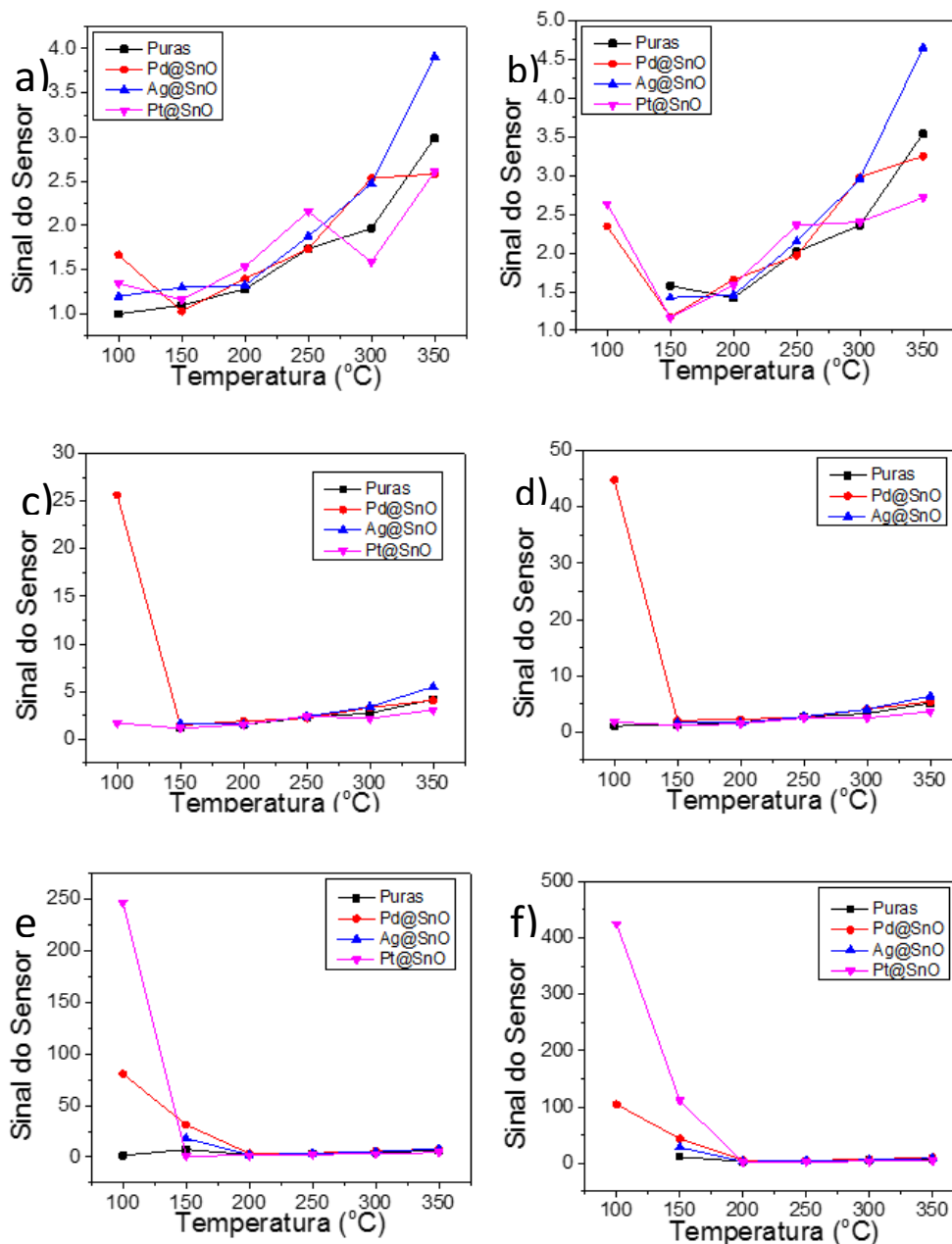
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 70: Sinal do sensor das estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas para exposição ao gás  $H_2$ , a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 71: Sinal do sensor máximo obtido para as estruturas de SnO em forma de fitas, puras e modificadas, em função da temperatura, para exposição ao gás CO em diferentes concentrações: a) 20 ppm b) 50 ppm c) 100 ppm d) 200 ppm e) 500 ppm e f) 1000 ppm



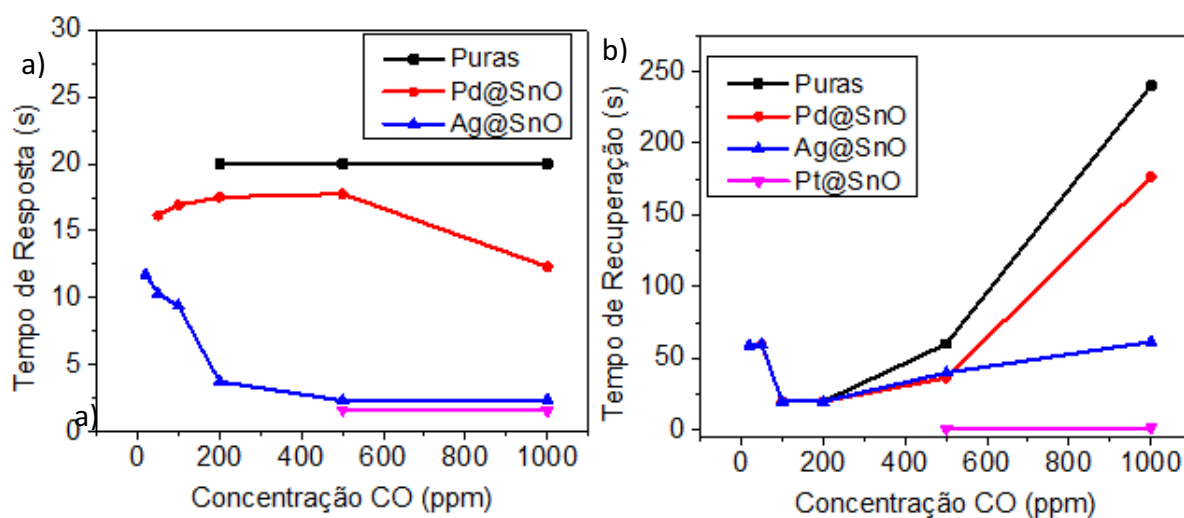
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Observa-se que as estruturas modificadas com Pt e Pd apresentaram comportamento similar às estruturas em forma de disco modificadas com esses metais, apresentando grande sinal de sensor para concentrações maiores que 200 ppm, em temperaturas inferiores a 200 °C, que podem ser atribuídos aos fenômenos de sensibilização química, promovidos pela absorção de CO seguida de spillover.

As estruturas modificadas com Ag não apresentaram sinal de sensor muito diferentes das estruturas puras, o que indica que o efeito de sensibilização eletrônica não é tão eficiente como catalisador para as reações com CO do que com as de H<sub>2</sub>.

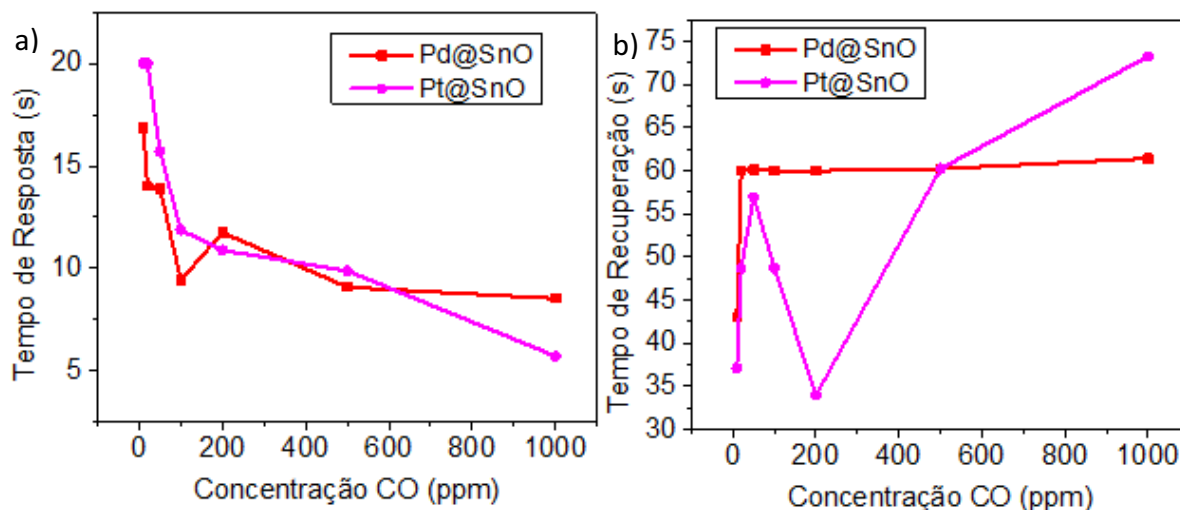
As Figuras 72 e 73 apresentam os resultados de tempo de resposta e recuperação para as medidas sensoras feitas a 100 °C.

Figura 72: Tempo de resposta (a) e tempo de recuperação (b) para as medidas sensoras para CO, para as estruturas em forma de discos puros e modificadas na temperatura de 100 °C.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 73: Tempo de resposta (a) e tempo de recuperação (b) para as medidas sensoras para CO, para as estruturas em forma de fitas modificadas na temperatura de 100 °C.



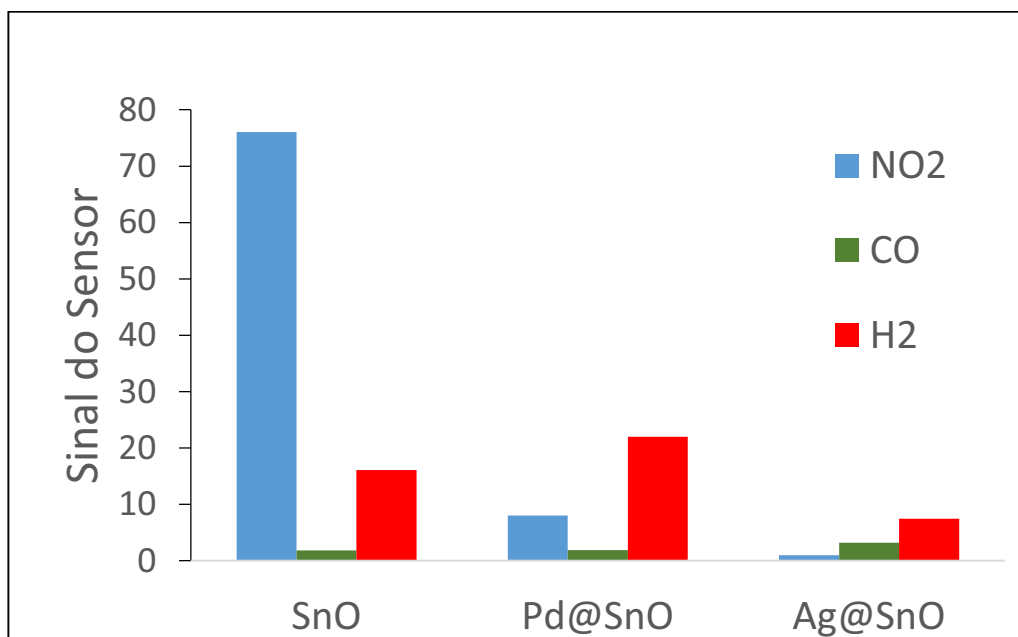
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

#### 4.2.4 Seletividade

As seletividades das nanoestruturas puras e modificadas com Pd e Ag foram estudadas comparando-se o sinal do sensor obtido para medidas dos três gases, na concentração de 100 ppm. Para essa análise, escolheu-se os resultados nas temperaturas de 250 °C e 300 °C, em que todos os materiais apresentaram medidas estáveis, assim como sensibilidade promissora para a detecção dos gases NO<sub>2</sub> e CO.

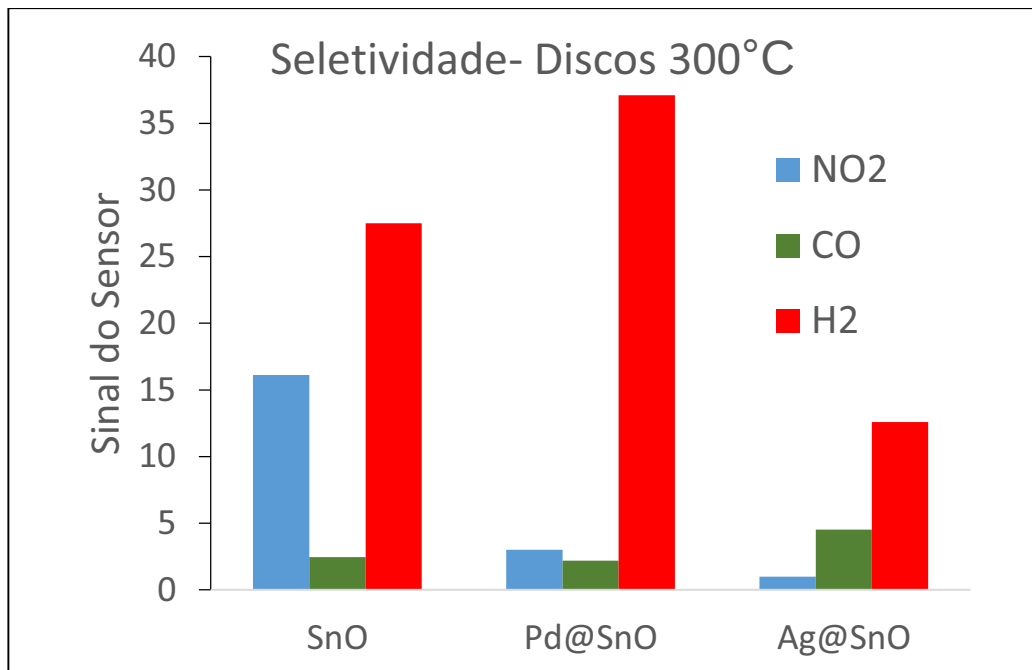
Nas Figuras 74 e 75 observamos que as estruturas em forma de discos puras são altamente seletivas para o gás NO<sub>2</sub> na temperatura de 250 °C, apresentando sinal de sensor 8 vezes maior do que o sinal detectado na presença de H<sub>2</sub>. Nessa faixa de temperatura, observamos que a modificação com Pd aumentou a seletividade para o gás H<sub>2</sub>, tanto ao reduzir o sinal de sensor para o gás NO<sub>2</sub> quanto ao aumentar o sinal de sensor para H<sub>2</sub>. Já para a temperatura de 300 °C (Figura 75), observamos que essa melhora na seletividade torna-se mais acentuada, de forma que as estruturas passam a responder com um sinal 7 vezes maior para H<sub>2</sub> do que para NO<sub>2</sub>.

Figura 74: Sinal do sensor das estruturas em forma de discos, na presença de H<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e CO, em concentração igual a 100 ppm, na temperatura de trabalho de 250 °C.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

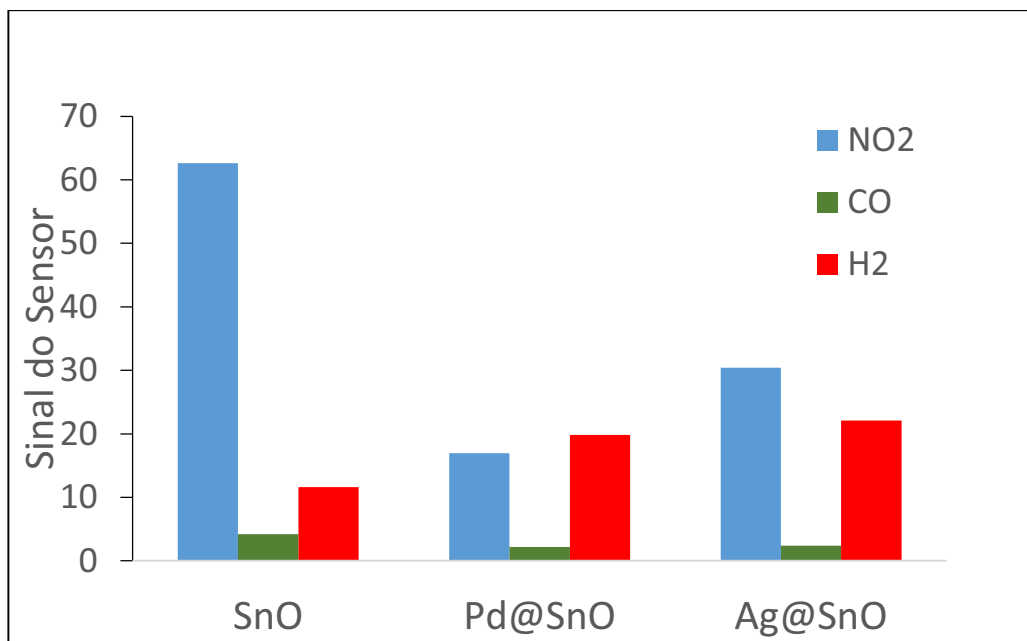
Figura 75: Sinal do sensor das estruturas em forma de discos, na presença de  $H_2$ ,  $NO_2$  e CO, em concentração igual a 100 ppm, na temperatura de trabalho de 300 °C.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

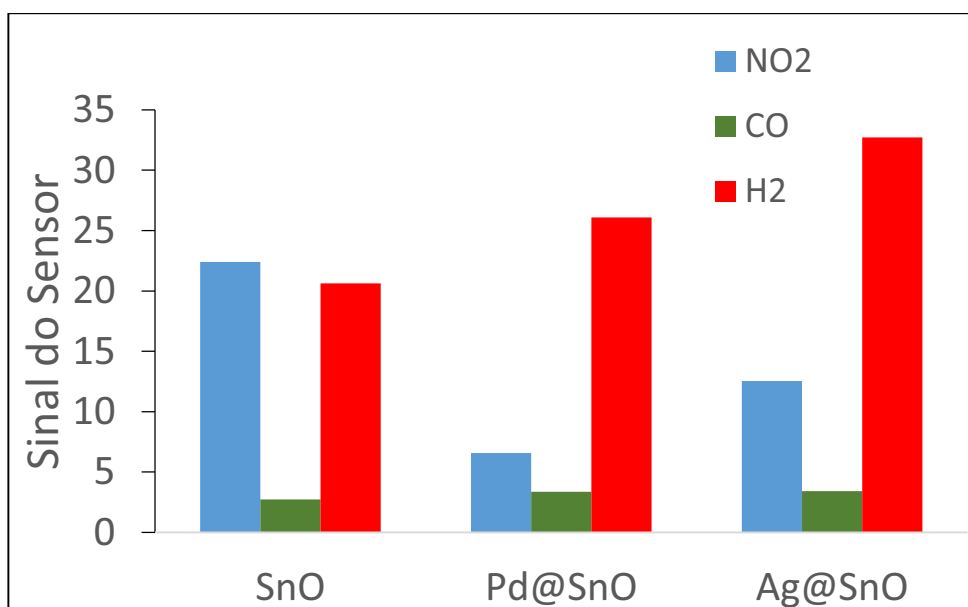
Nas Figuras 76 e 77 observamos que as estruturas em forma de fitas não modificadas são altamente seletivas para  $NO_2$  na temperatura de 250°C, mas as estruturas modificadas com Pd e Ag apresentam sinal de sensor próximo para  $H_2$  e  $NO_2$ , sugerindo que esses não são sensores bons nessas condições.

Figura 76: Sinal do sensor das estruturas em forma fitas, na presença de  $H_2$ ,  $NO_2$  e  $CO$ , em concentração igual a 100 ppm, na temperatura de trabalho de 250 °C.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 77: Sinal do sensor das estruturas em forma de discos, na presença de  $H_2$ ,  $NO_2$  e  $CO$ , em concentração igual a 100 ppm, na temperatura de trabalho de 300 °C.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

### 4.3 Caracterização de Propriedades Elétricas por Espectroscopia de Impedância (EIS)

As estruturas puras e modificadas com Ag e Pd foram caracterizadas em relação as suas respostas elétricas para estímulos de potencial alternado (100 mV de amplitude), por meio de espectroscopia de impedância (em inglês, Electrochemical Impedance Spectroscopy ou EIS), em atmosfera de ar sintético e com os gases utilizados neste estudo ( $H_2$ , CO,  $NO_2$ ) em concentrações de 50 ppm. As nanoestruturas modificadas com Pt não foram caracterizadas nessa etapa por conta do alto valor de resistência e os problemas de estabilidade apresentados nas medidas em potencial constante. As seções 4.3.1 a 4.3.3 apresentam os resultados dessas medidas, assim como a representação dos circuitos equivalentes.

Os elementos utilizados nos modelos dos circuitos equivalentes estão representados na Tabela 2. Para aprofundamento sobre os aspectos teóricos e a operacionalidade desses elementos, estão sugeridas referências<sup>69,70,71</sup> sobre o tópico. De maneira geral, um circuito operando em corrente alternada (frequência angular  $\omega$ ) apresenta uma corrente ( $I(\omega j)$ ) em função de potencial ( $V(\omega j)$ ) que segue a relação:

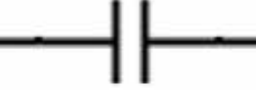
$$I(\omega j) = \frac{V(\omega j)}{Z(\omega j)} \quad (16)$$

Em que  $Z(\omega j)$  é a impedância equivalente do sistema. Essa impedância pode ser desmembrada na soma do componente real ( $Z'$ ), correspondente a resistência dos elementos mesmo em corrente contínua, com a componente imaginária ( $Z''$ ), correspondente a perda de potencial provocada pelos elementos fora de fase com o potencial aplicado, por meio da relação 17.

$$Z = Z' + j Z'' \quad (17)$$

sendo ( $j$ ) o deslocamento da fase.

Tabela 2: Resumo dos elementos de circuitos utilizados nas discussões, sua representação e constantes relacionadas a impedância.

| Elemento                         | Representação                                                                              | Operação                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Resistor                         | <br>$R$   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Elemento puramente resistivo, provoca queda de potencial mediante a passagem de corrente no seus terminais.</li> <li>- <math>Z' = R</math></li> <li>- <math>Z'' = 0</math></li> </ul>                                                                                                                                                                         |
| Capacitor                        | <br>$C$   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Elemento puramente capacitivo, armazena energia promovendo a separação de cargas por meio de um dielétrico.</li> <li>- <math>Z' = 0</math></li> <li>- <math>Z'' = j^{-1} \omega.C</math></li> </ul>                                                                                                                                                           |
| Elemento de fase constante (CPE) | <br>$Q$ | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Elemento intermediário, com características resistivas e capacitivas, propostos para elementos com comportamentos com desvios.</li> <li>- A grandeza <math>\phi</math> varia entre 0 e 1; quanto mais próximo a 1 mais capacitivo o comportamento<sup>72</sup>.</li> <li>- <math>Z' = j^*\omega</math></li> <li>- <math>Z'' = -\phi^{-1}. Q</math></li> </ul> |

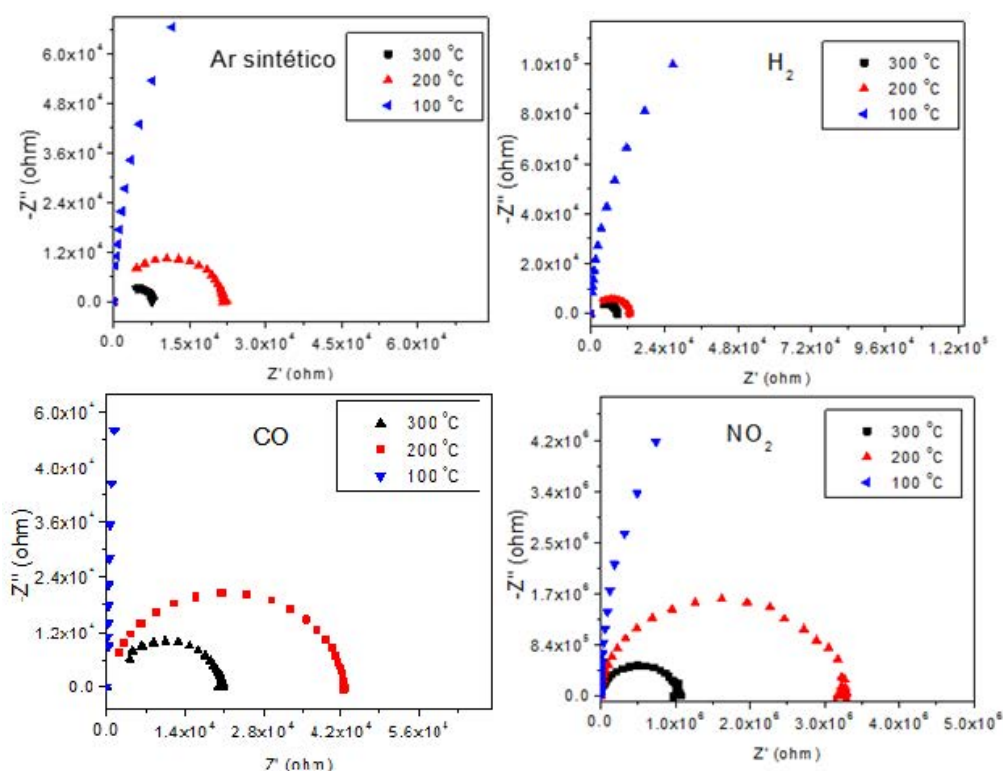
As simulações e refinamentos dos modelos de circuitos equivalentes foram realizadas utilizando o software *Equivalent Circuit (EQUICRT)* programado por Bernard A. Boukamp, executado por meio do simulador DOSBOX 32 bits. Devido à instabilidade que a medida na corrente apresentou nas medidas em baixas frequências ( $10^2$  Hz e inferiores), muitas vezes os dados coletados nessas faixas não foram utilizados nos modelos de simulação. Nessa etapa, o objetivo foi

comparar qualitativamente os comportamentos apresentados pelas amostras puras e modificadas na presença de gases distintos; portanto foram escolhidas para as simulações apenas os resultados obtidos nas condições que os gases apresentaram maior sinal sensor na etapa anterior, uma vez que uma análise mais aprofundada (em função da temperatura, por exemplo) estaria além do escopo desse trabalho. Além disso, diferentemente das análises de sinal de sensor em corrente contínua, não existiu tempo de recuperação ou estabilização entre as etapas do programa de exposição, o que certamente pode prejudicar análises quantitativas detalhadas.

#### 4.3.1 Caracterização EIS para as nanoestruturas não decoradas

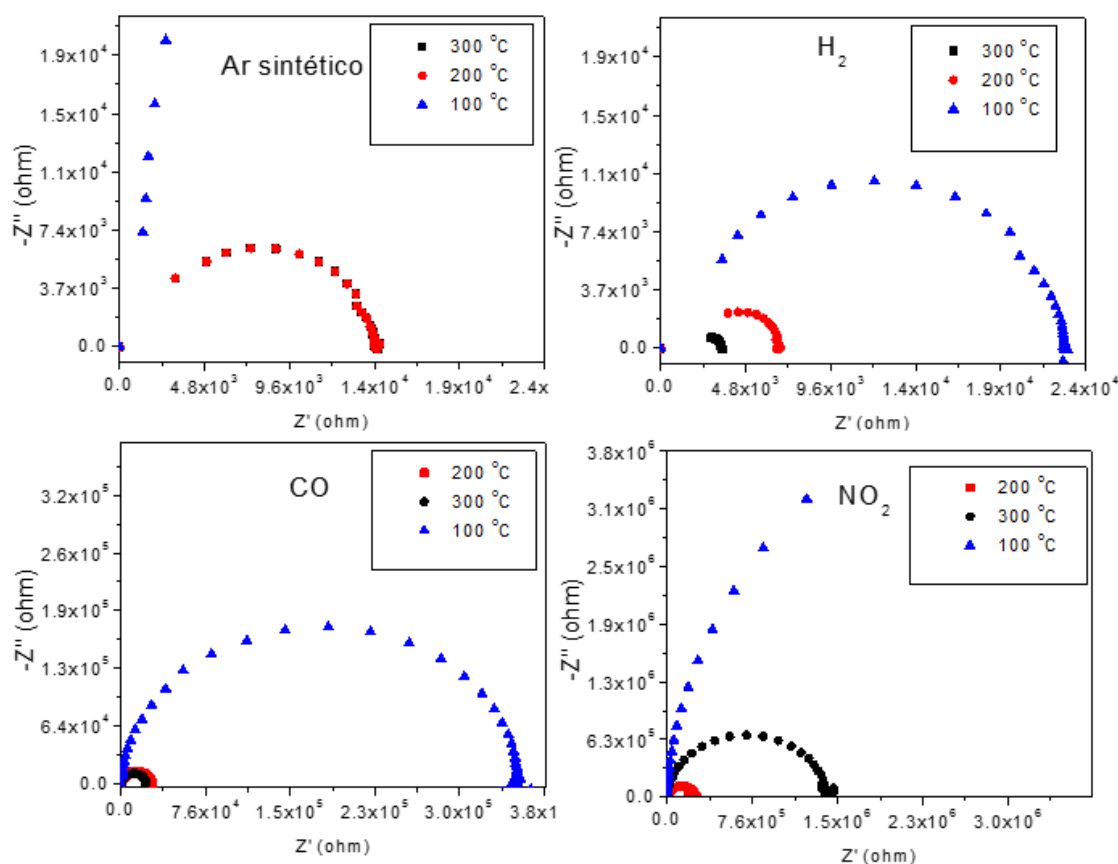
A Figura 78 apresenta os resultados observados para as medidas de EIS para os materiais não modificados em forma de discos enquanto a Figura 79 apresenta os resultados para as estruturas em forma de fitas.

Figura 78: Espectroscopia de impedância, para as amostras de discos puras, em atmosfera de: a) ar sintético b)  $H_2$  50 ppm c)  $CO$  50 ppm d)  $NO_2$  50 ppm



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 79: Espectroscopia de impedância, para as amostras de fitas puras, em atmosfera de: a) ar sintético b)  $H_2$  50 ppm c)  $CO$  50 ppm d)  $NO_2$  50 ppm



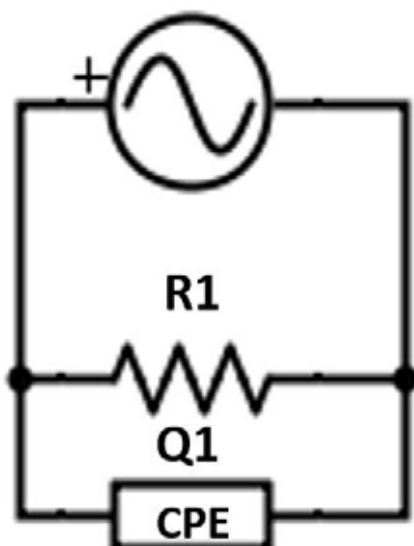
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Observamos em todos os resultados que os dados seguem comportamento de semicírculo único, em que os materiais mais resistivos apresentam maior raio (maior  $Z''$ ). O valor de  $Z'$  quando  $Z'' = 0$ , de acordo com a equação (17), está relacionado com a resistência elétrica do material. Observa-se uma diminuição de raio com o aumento de temperatura, decorrente das propriedades semicondutoras das estruturas, cuja resistência elétrica diminui com o aumento de temperatura, devido a promoção facilitada de portadores de carga para níveis energéticos na banda de condução.

O aspecto de semicírculo único levemente achatado pode ser simulado como um circuito de resistor e capacitor em paralelo, com um dos dois elementos substituído por um CPE para representar os desvios no comportamento dos elementos ideais. O modelo do circuito equivalente proposto para essas medidas está esquematizado na Figura 80, assim como as constantes constam na Tabela 3.

O parâmetro ( $\chi^2$ ) está relacionado a adequação da simulação por meio de um teste de comparação por hipótese nula e, nesse contexto, quanto mais próximo de 0, melhor a correlação encontrada para a simulação.

Figura 80: Circuito equivalente proposto para as análises de EIS realizadas nas estruturas de SnO em formas de discos e de fitas.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Tabela 3: Constantes dos elementos do circuito para o circuito equivalente proposto para as análises de EIS realizadas nas estruturas de SnO em formas de discos puros.

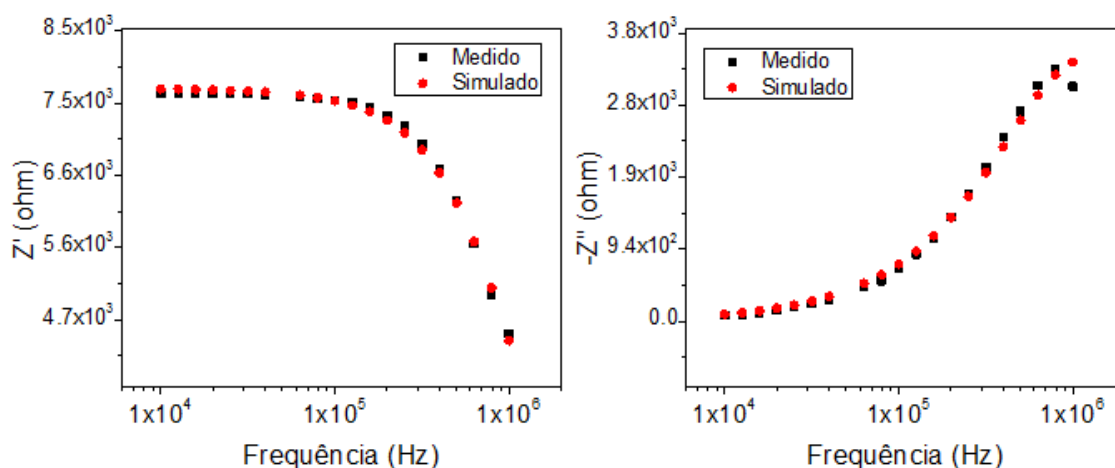
| Gás      | Ar sintético          | NO <sub>2</sub>       | H <sub>2</sub>        | CO                    |
|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| T (°C)   | 200                   | 200                   | 300                   | 100                   |
| R1 (ohm) | $7,7 \cdot 10^3$      | $3,23 \cdot 10^6$     | $8.7 \cdot 10^3$      | $4,63 \cdot 10^6$     |
| Q1 (S)   | $5.77 \cdot 10^{-11}$ | $2.23 \cdot 10^{-11}$ | $3.66 \cdot 10^{-11}$ | $2,23 \cdot 10^{-11}$ |
| $\Phi$   | 0,92                  | 0,98                  | 0,95                  | 0,98                  |
| $\chi^2$ | $3,8 \cdot 10^{-4}$   | $2,2 \cdot 10^{-4}$   | $7.15 \cdot 10^{-5}$  | $1,12 \cdot 10^{-3}$  |

Nesses resultados, observamos que os CPE apresentam comportamento próximo ao de um capacitor ideal ( $\phi \approx 1$ ), de forma que o circuito comporta-se como um circuito RC, com o valor de Q1 diretamente relacionado com a capacitância apresentada por este elemento. Observamos que na presença de NO<sub>2</sub> o componente da resistência (R1) aumenta drasticamente (3 ordens de magnitude) devido ao efeito deste gás oxidante na superfície do sensor. Os outros dois gases

(H<sub>2</sub> e CO) foram simulados para resultados em temperaturas diferentes, portanto não podem ser comparados entre si nem com os resultados com ar sintético ou NO<sub>2</sub>.

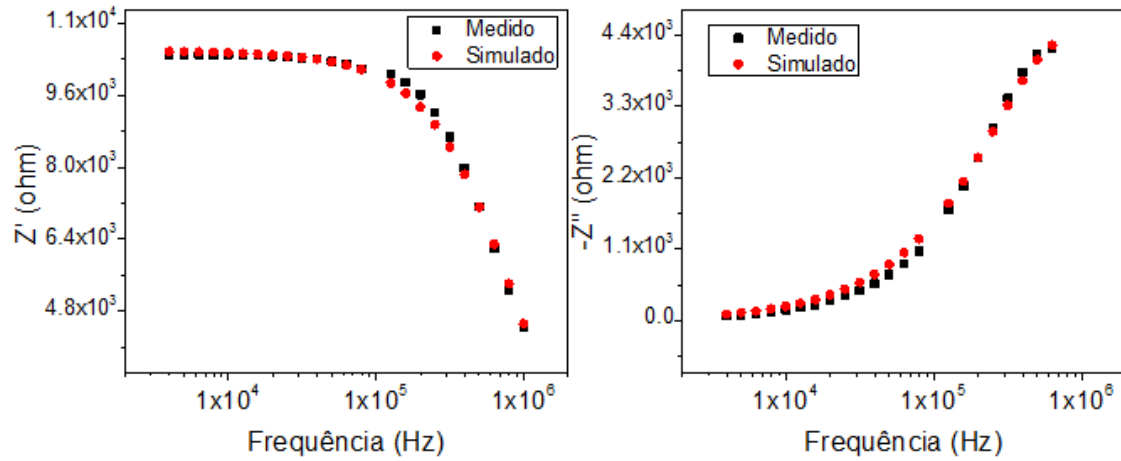
As curvas de impedância em função da frequência ( $Z'$  e  $Z''$ ) do sinal medido e simulado para o circuito equivalente proposto, usando o modelo observado na Figura 80 com os parâmetros na Tabela 3, podem ser observados nas Figuras 81 a 84. Nota-se que as simulações foram apropriadas para prever tantos os efeitos de resistência quanto de capacitância como componentes da impedância, para a faixa de frequência em que foram simuladas.

Figura 81: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de discos puras, para atmosfera de ar sintético a 200 °C.



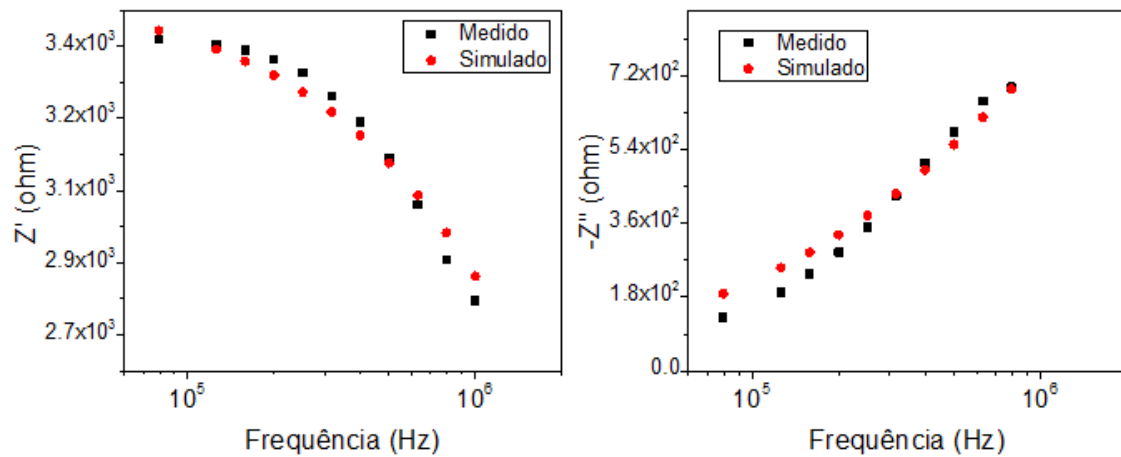
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 82: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de discos puros, para atmosfera de CO (50 ppm) a 100 °C..



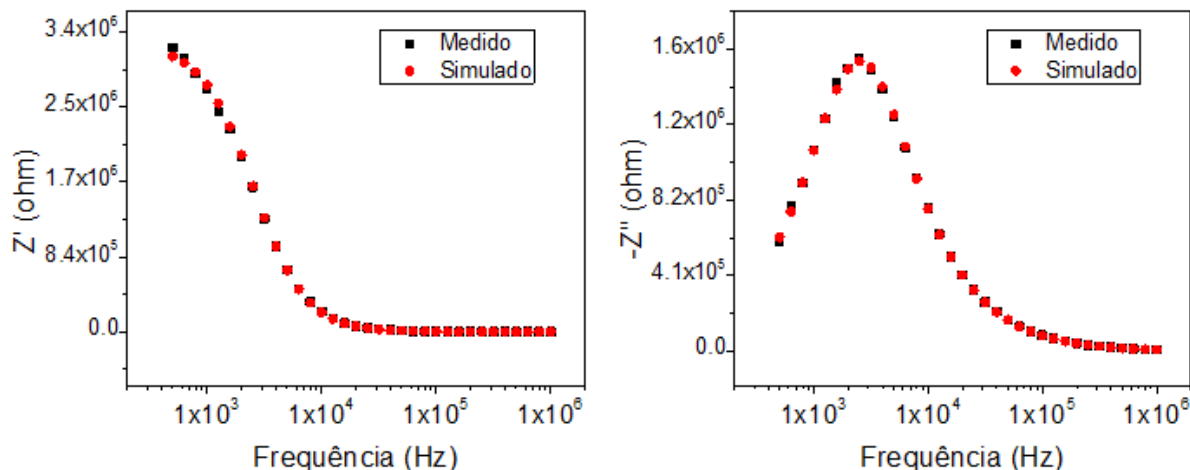
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 83: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de discos puros, para atmosfera de H<sub>2</sub> (50 ppm) a 300 °C.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 84: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de discos puras, para atmosfera de NO<sub>2</sub> (50 ppm) a 200 °C.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

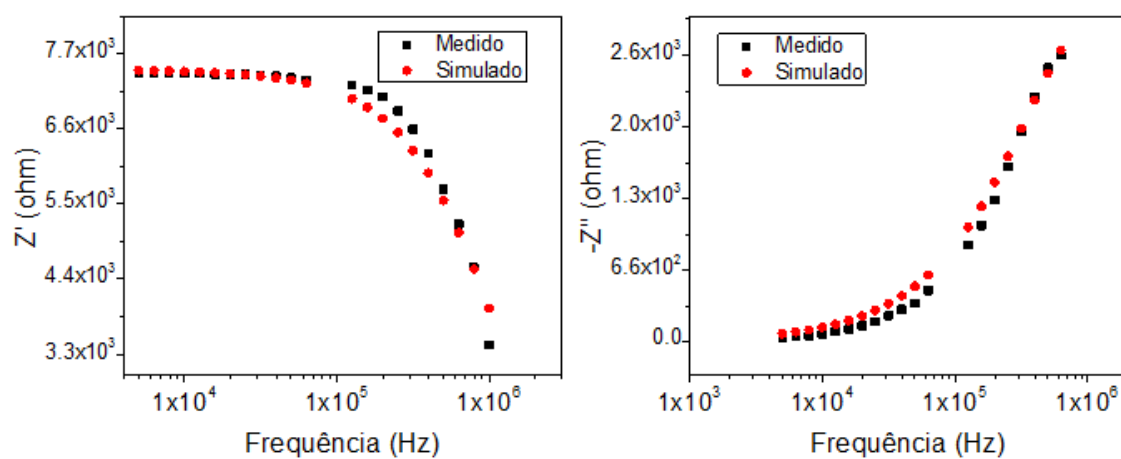
A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos para as simulações feitas a partir dos resultados obtidos para as medidas feitas nas fitas de SnO não modificadas, considerando-se o circuito equivalente o mesmo utilizado para as estruturas em formas de disco, esquematizado na Figura 80. As curvas de impedância em função da frequência podem ser observadas nas Figuras 85 a 88. Novamente, pela adequação das curvas e o valor de  $\chi^2$ , observamos que o circuito representa satisfatoriamente o comportamento observado.

Quando os valores obtidos para os materiais em forma de fitas são comparados com os materiais em forma de discos, os valores de R1 para as fitas foram um pouco menores em todos os sistemas. Isso pode ser atribuído à facilidade de condução criada pelo contato entre as fitas, criando um caminho largo para a condução eletrônica (caminhos paralelos). Esse efeito foi mais acentuado na presença do gás NO<sub>2</sub> por conta da baixa disponibilidade das cargas para a condução.

Tabela 4: Constantes dos elementos para o circuito equivalente proposto para as análises de EIS realizadas nas estruturas de SnO em formas de fitas puras.

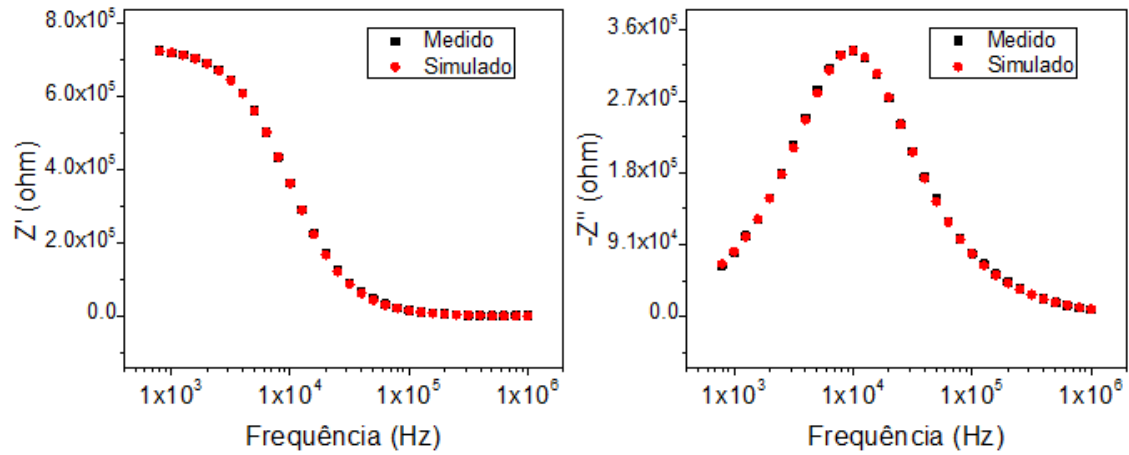
| Gás      | Ar sintético   | NO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> | CO              |
|----------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| T ( °C)  | 200            | 200             | 300            | 100             |
| R1 (ohm) | $7,48.10^3$    | $1,41.10^6$     | $3.56.10^3$    | $3.59.10^5$     |
| Q1 (S)   | $2,2.10^{-10}$ | $2,94.10^{-11}$ | $2.50.10^{-9}$ | $2.99.10^{-11}$ |
| $\Phi$   | 0,845          | 0,97            | 0,67           | 0,97            |
| $\chi^2$ | $2,44.10^{-3}$ | $1,55.10^{-3}$  | $6,17.10^{-4}$ | $1,81.10^{-3}$  |

Figura 85: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de fitas puras, para atmosfera de ar sintético a 200 °C



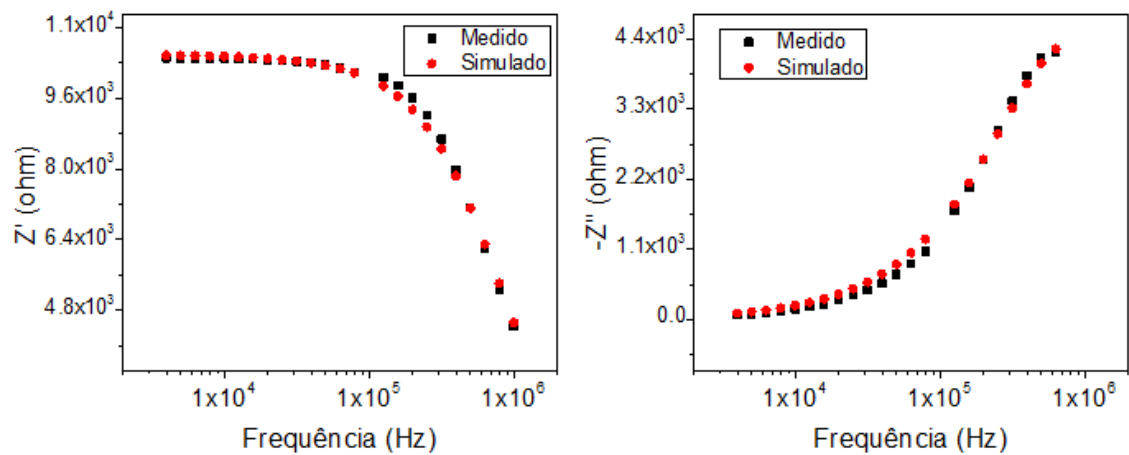
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 86: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de fitas puras, para atmosfera de CO (50 ppm) a 100 °C.



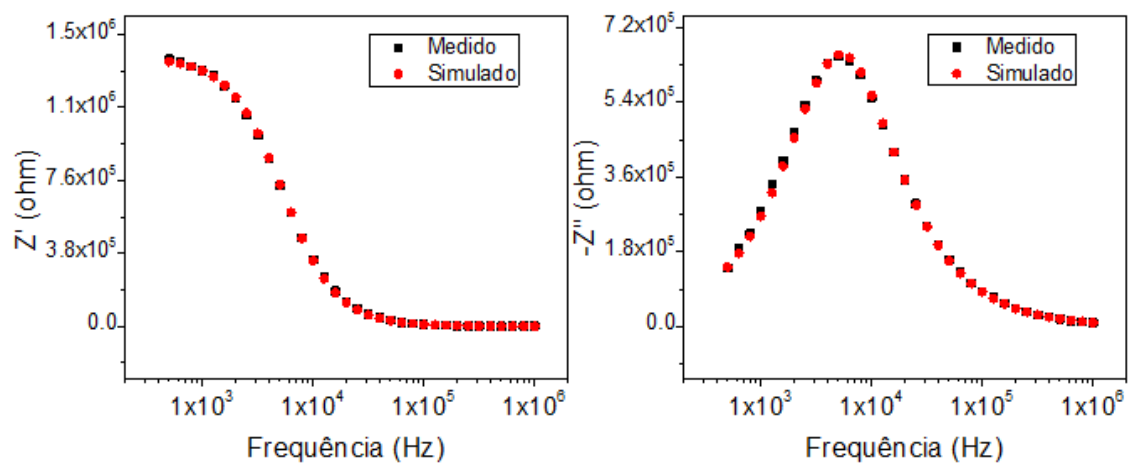
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 87: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de fitas puras, para atmosfera de H<sub>2</sub> (50 ppm) a 300 °C.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 88: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de fitas puras, para atmosfera de  $\text{NO}_2$  (50 ppm) a 200 °C.

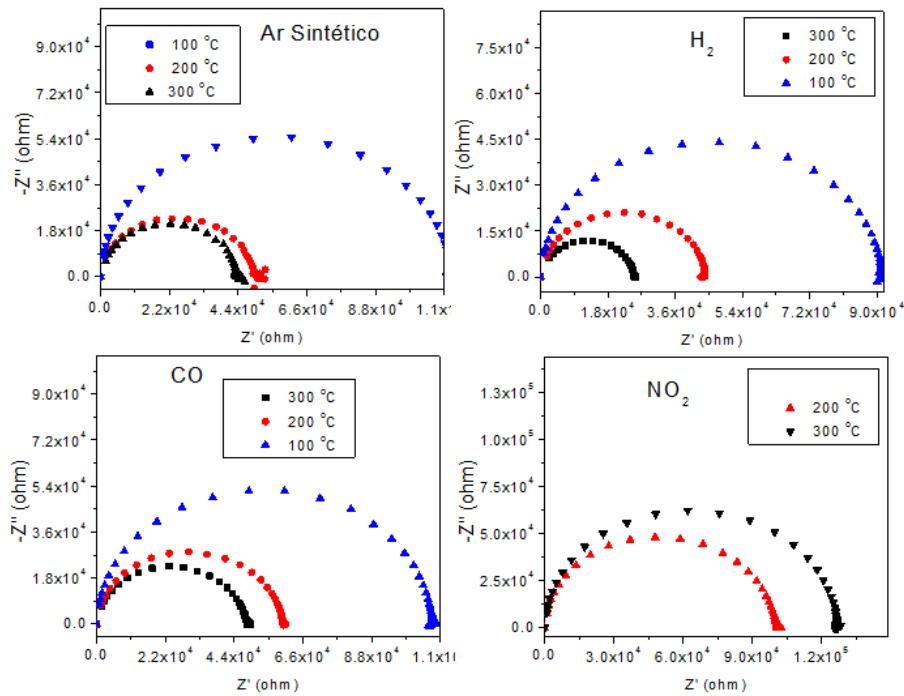


Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

#### 4.3.2 Caracterização EIS para as nanoestruturas decoradas com Pd

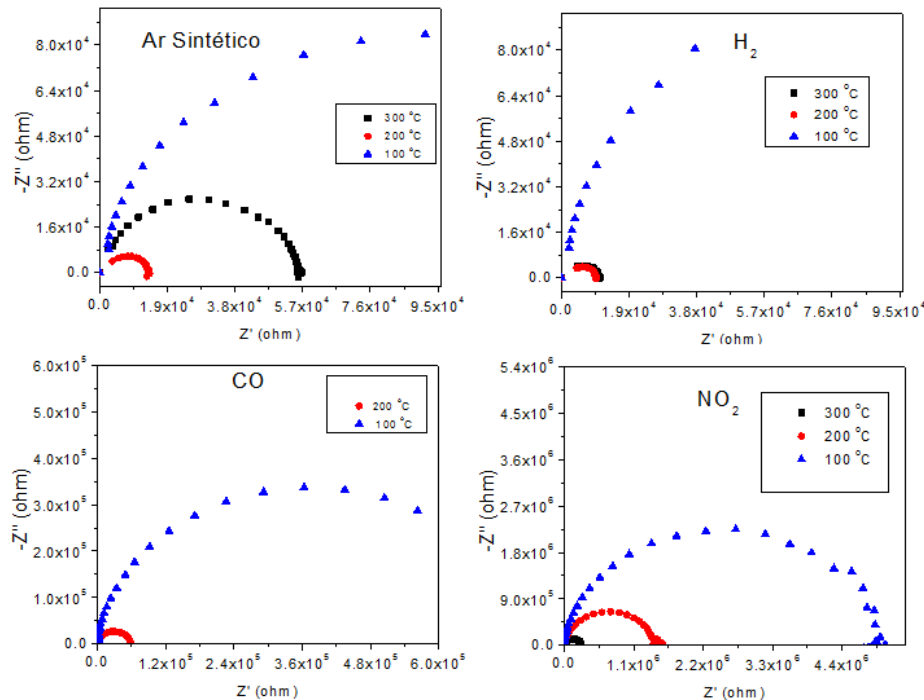
As Figuras 89 e 90 apresentam os resultados observados para as medidas de EIS para os materiais modificados com Pd, em forma de discos e fitas, respectivamente.

Figura 89: Espectroscopia de impedância, para as amostras de discos modificados com Pd, em atmosfera de: a) ar sintético b)  $\text{H}_2$  50 ppm c)  $\text{CO}$  50 ppm d)  $\text{NO}_2$  50 ppm.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 90: Espectroscopia de impedância, para as amostras de fitas modificadas com Pd, em atmosfera de: a) ar sintético b)  $\text{H}_2$  50 ppm c)  $\text{CO}$  50 ppm d)  $\text{NO}_2$  50 ppm



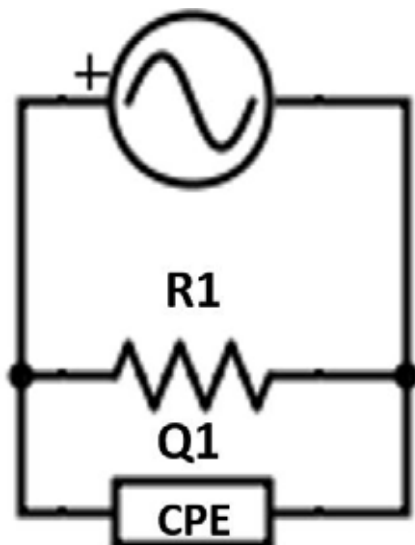
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Observamos novamente comportamento de semicírculo, com propriedades de semicondutor mediante a variações de temperatura. Quando comparados, os resultados das estruturas modificadas com Pd apresentaram maior impedância em baixa frequência (raio das curvas) que as estruturas puras em atmosfera de ar sintético, o que é um indicativo que o paládio influenciou na disponibilidade de condução dos portadores de carga. Na presença de  $\text{NO}_2$ , esse comportamento se reverteu, devido à alta variação na resistência das amostras puras por conta dos processos sensores que não são tão acentuados nas estruturas puras. Na presença dos gases redutores ( $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ ), observa-se que as estruturas de Pd também apresentaram maior resistividade, exceto nas condições de  $T=100\text{ }^\circ\text{C}$  em exposição para  $\text{CO}$ , o que pode ser atribuído a queda na resistividade causada pelo efeito sensor que, conforme observado anteriormente (seção 4.2.3), é mais acentuado nas estruturas modificadas com Pd.

Fazendo comparação nas estruturas em forma de fitas, observou-se que as estruturas modificadas em Pd apresentaram maior resistividade que as puras, exceto nas condições de exposição ao gás  $\text{NO}_2$ , que também pode ser atribuído ao acentuado aumento na resistividade provocado pelo efeito sensor nessas estruturas não modificadas.

Novamente, o modelo mais adequado para o sistema equivalente foi um circuito RQ que está esquematizado na Figura 91, com os valores para as constantes dos elementos e o desvio  $\chi^2$  descritos na Tabela 5, e os valores para  $Z'$  e  $Z''$  simulados a partir desses resultados estão dispostos nas Figuras 92 a 95.

Figura 91: Circuito equivalente proposto para as análises de EIS realizadas nas estruturas de SnO em formas de discos e de fitas modificados com Pd.

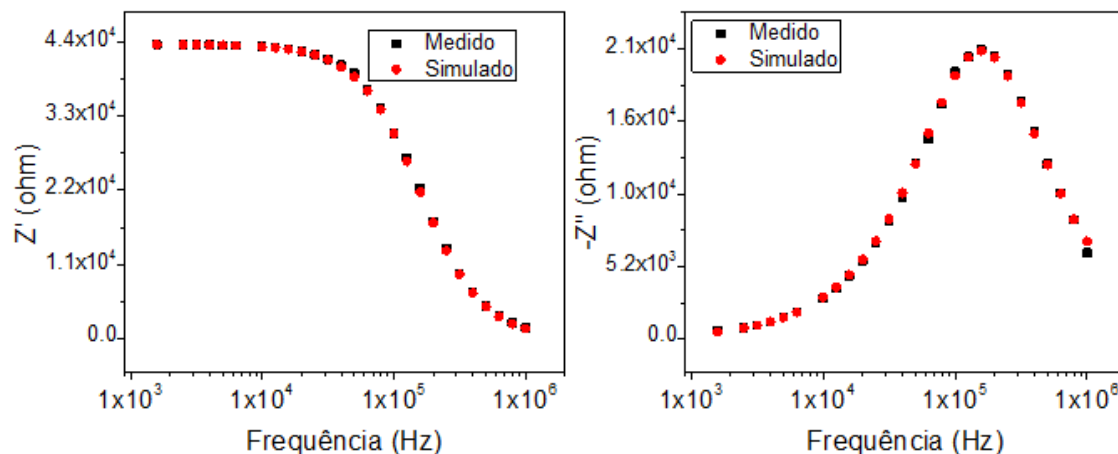


Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Tabela 5: Constantes dos elementos do circuito para o circuito equivalente proposto para as análises de EIS realizadas nas estruturas de SnO em formas de discos modificadas com Pd

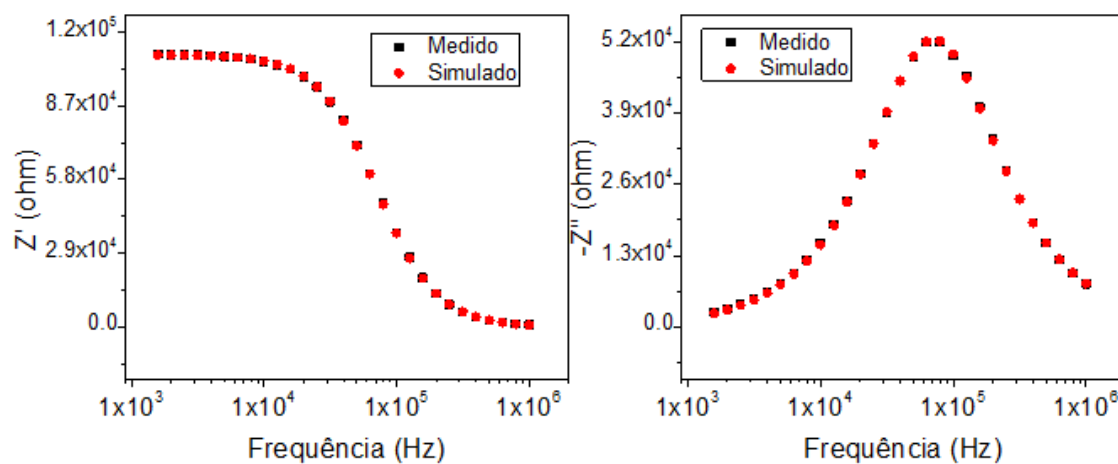
| Gás      | Ar sintético          | NO <sub>2</sub>       | H <sub>2</sub>        | CO                    |
|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| T ( °C)  | 200                   | 200                   | 300                   | 100                   |
| R1 (ohm) | $4,36 \cdot 10^4$     | $1,00 \cdot 10^5$     | $2,50 \cdot 10^4$     | $1,07 \cdot 10^5$     |
| Q1 (S)   | $3,72 \cdot 10^{-11}$ | $2,74 \cdot 10^{-11}$ | $2,50 \cdot 10^{-11}$ | $2,48 \cdot 10^{-11}$ |
| $\Phi$   | 0,96                  | 0,98                  | 0,96                  | 0,98                  |
| $\chi^2$ | $6,87 \cdot 10^{-4}$  | $4,5 \cdot 10^{-4}$   | $1,00 \cdot 10^{-4}$  | $3,92 \cdot 10^{-5}$  |

Figura 92: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de discos modificados com Pd, para atmosfera de ar sintético a 200 °C.



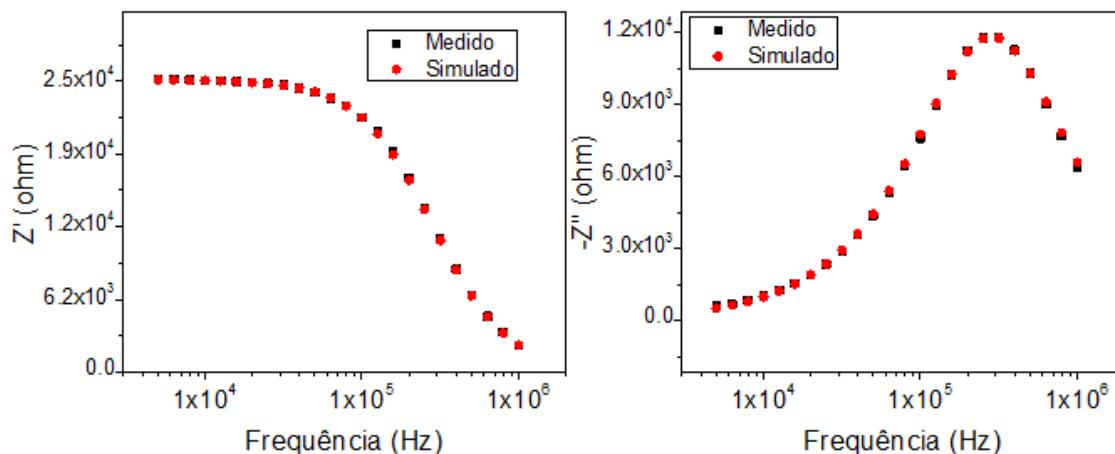
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 93: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de discos modificadas com Pd, para atmosfera de CO (50 ppm) a 200 °C



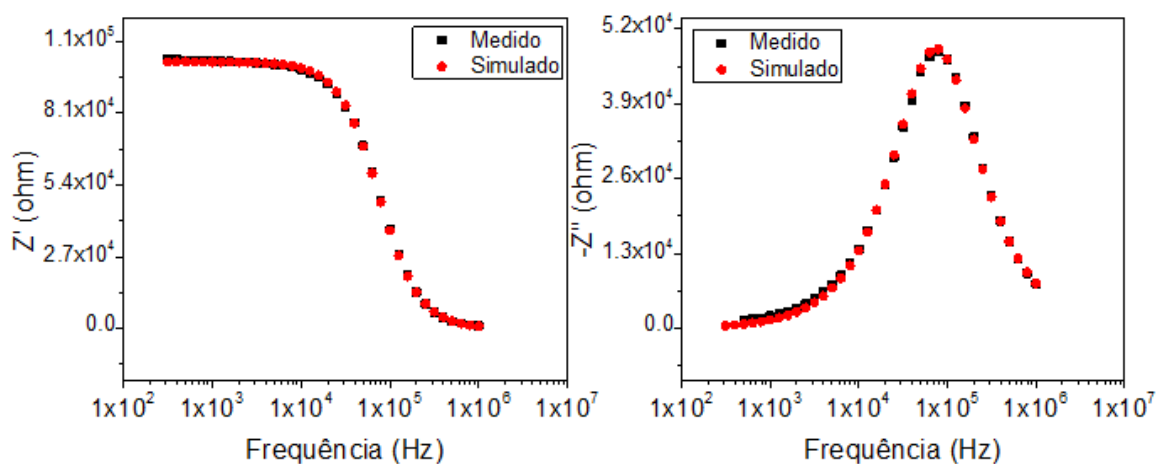
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 94: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de discos modificadas com Pd, para atmosfera de  $H_2$  (50 ppm) a 300 °C



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 95: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de discos modificadas com Pd, para atmosfera de  $NO_2$  (50 ppm) a 200 °C



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Quando comparamos os resultados obtidos para as estruturas em forma de discos modificadas com Pd com as estruturas não modificadas observamos diferentes efeitos, dependendo do gás a qual o material for exposto.

Em atmosfera de ar sintético observamos que  $^{ar}R1_{Pd}$  é cerca de 5 vezes maior que  $^{ar}R1_{puro}$ . Esse aumento pode ser explicado por um efeito eletrônico em que as barreiras de potencial provocados pela junção está prejudicando a condutividade dos elétrons.

Em atmosfera de  $NO_2$  observamos uma inversão, de forma que  $^{NO_2}R_{puro}$  é cerca de 30 maior que  $^{NO_2}R_{Pd}$ . Esse resultado está de acordo com os resultados obtidos na etapa de caracterização sensora e colabora com o modelo em que as moléculas de  $NO_2$  são adsorvidas na superfície do óxido por meio de reações com os pares isolados, sendo responsáveis pela diminuição na resistência provocada pela sua exposição. O Pd dificulta a interação ao diminuir a disponibilidade desses pares. Dessa forma, apesar das estruturas puras apresentarem maior resistência em atmosfera de ar sintético, as quedas mais acentuadas dos valores de R1 nas estruturas não modificadas explicam a inversão observada.

Em atmosfera de  $H_2$  (e temperatura igual a 300 °C) observamos que a proporção entre  $^{H_2}R1_{Pd}$  e  $^{H_2}R1_{puro}$  é cerca de 2,5. Apesar de  $^{H_2}R1_{Pd}$  ainda ser maior (comportamento observado em atmosfera de ar), a proporção caiu de 5 para 2,5; o que pode ser explicado pelo fato de que a maior sensibilidade para  $H_2$  (observada também nas medidas sensoras), provoca uma queda maior na resistência das estruturas modificadas com Pd, apesar de ambas responderem para o gás.

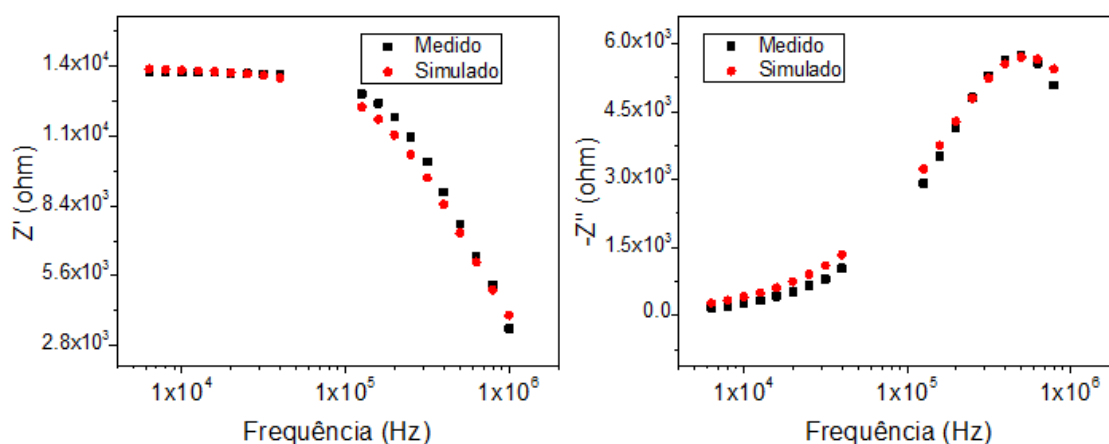
Em atmosfera de CO, novamente observamos uma inversão, com  $^{CO}R1_{puro}$  maior que  $^{CO}R1_{Pd}$  cerca de 40 vezes. Diferentemente do efeito observado em  $NO_2$ , essa inversão pode ser atribuída a grande diminuição em R1 provocada nas estruturas modificadas com Pd, o que não se observou nas estruturas puras. Isso indica que o Pd está agindo como facilitador para a reação de oxidação do CO na superfície do SnO, contribuindo para o modelo de catálise por sensibilização química.

Os resultados para as simulações para as estruturas em forma de fitas, modificadas com Pd podem ser conferidas na Tabela 6 e nas Figuras 96 a 99.

Tabela 6: Constantes dos elementos do circuito equivalente proposto para as análises de EIS realizadas nas estruturas de SnO em formas de fitas modificadas com Pd.

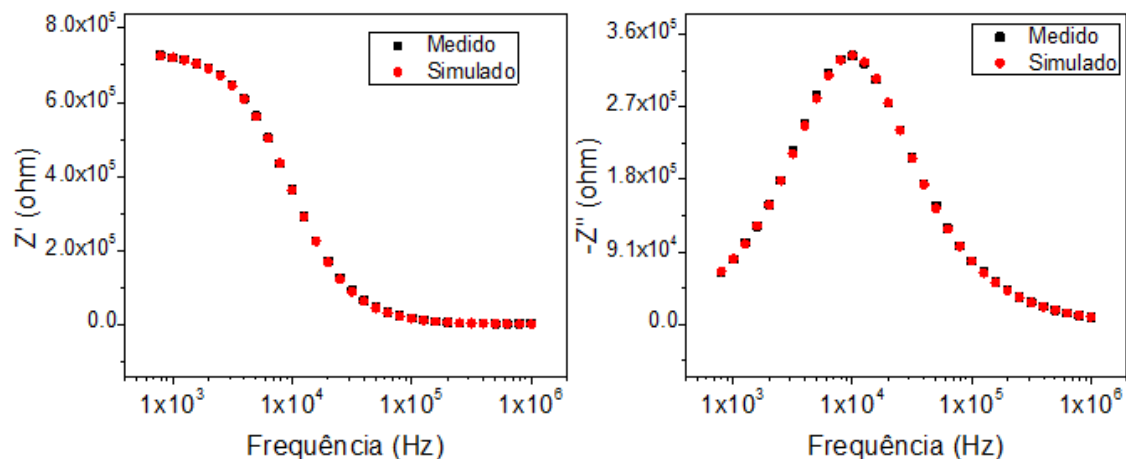
| Gás      | Ar sintético    | NO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub>  | CO              |
|----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| T ( °C)  | 200             | 200             | 300             | 100             |
| R1 (ohm) | $1,39.10^4$     | $1,41.10^6$     | $1,05.10^4$     | $7,37.10^5$     |
| Q1 (S)   | $1,42.10^{-10}$ | $1,65.10^{-11}$ | $1,27.10^{-10}$ | $4,01.10^{-11}$ |
| $\Phi$   | 0,87            | 0,96            | 0,87            | 0,94            |
| $\chi^2$ | $4,35.10^{-3}$  | $1,4.10^{-4}$   | $6,1.10^{-4}$   | $1,87.10^{-3}$  |

Figura 96: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de fitas modificadas com Pd, para atmosfera de ar sintético a 200 °C



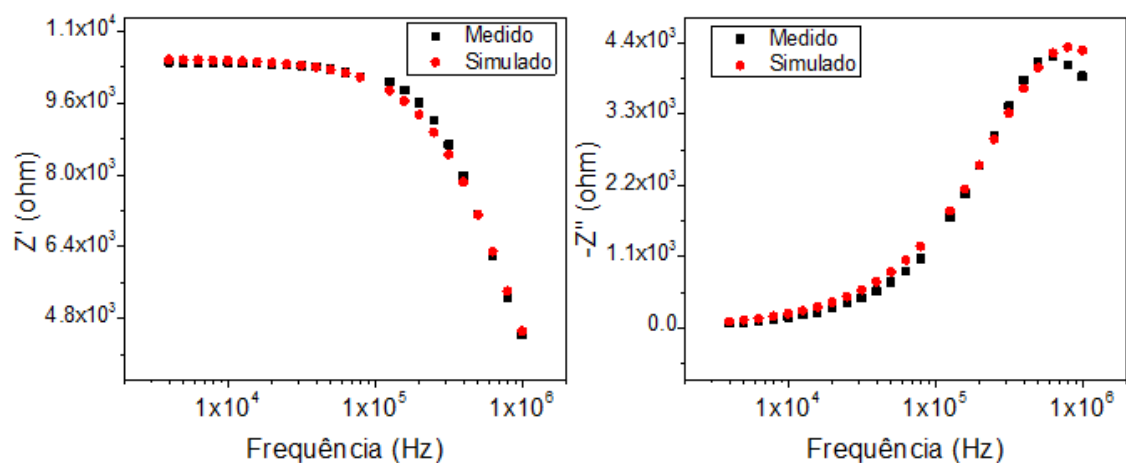
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 97: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de fitas modificadas com Pd, para atmosfera de CO (50 ppm) a 200 °C.



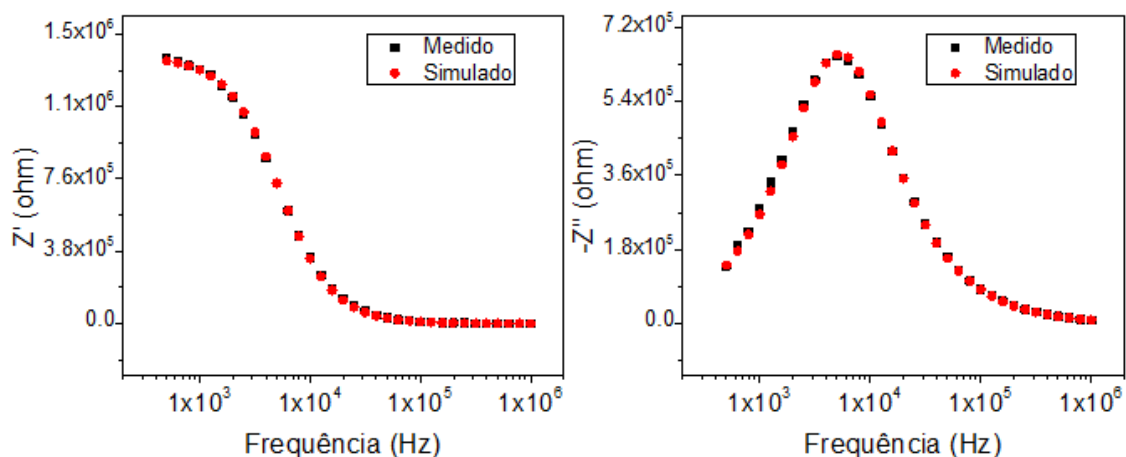
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 98: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de fitas modificadas com Pd, para atmosfera de H<sub>2</sub> (50 ppm) a 300 °C



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 99: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de discos modificadas com Pd, para atmosfera de NO<sub>2</sub> (50 ppm) a 200 °C



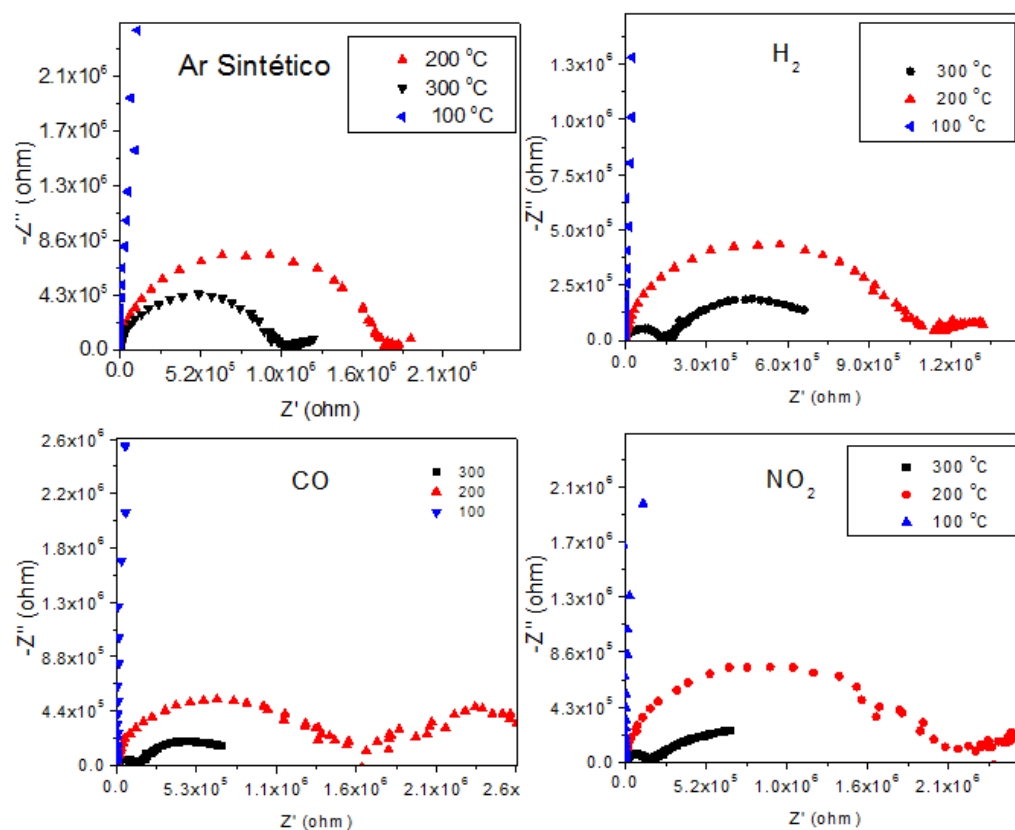
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Observamos, novamente, que em atmosfera de ar sintético, as estruturas modificadas com Pd apresentam maior R1, mas menor R1 em atmosfera de NO<sub>2</sub>, devido a menor sensibilidade para esse gás. As análises das estruturas em forma de fitas foram prejudicadas pelo programa de exposição, pois, conforme pode ser observado na Figura 90 após a exposição ao gás NO<sub>2</sub> a resistência inicial das amostras não foi completamente restaurada antes da exposição aos gases redutores, de forma que uma comparação a diferença entre R1 do ar e R1 das amostras quando expostas aos gases redutores (CO e H<sub>2</sub>) não podem ser atribuídas somente a influência desses. De uma forma geral, podemos afirmar que o valor de R1 decresce após a introdução desses gases, assim como observado na etapa de caracterização das medidas sensoras.

#### 4.3.3 Caracterização EIS para as nanoestruturas decoradas com Ag

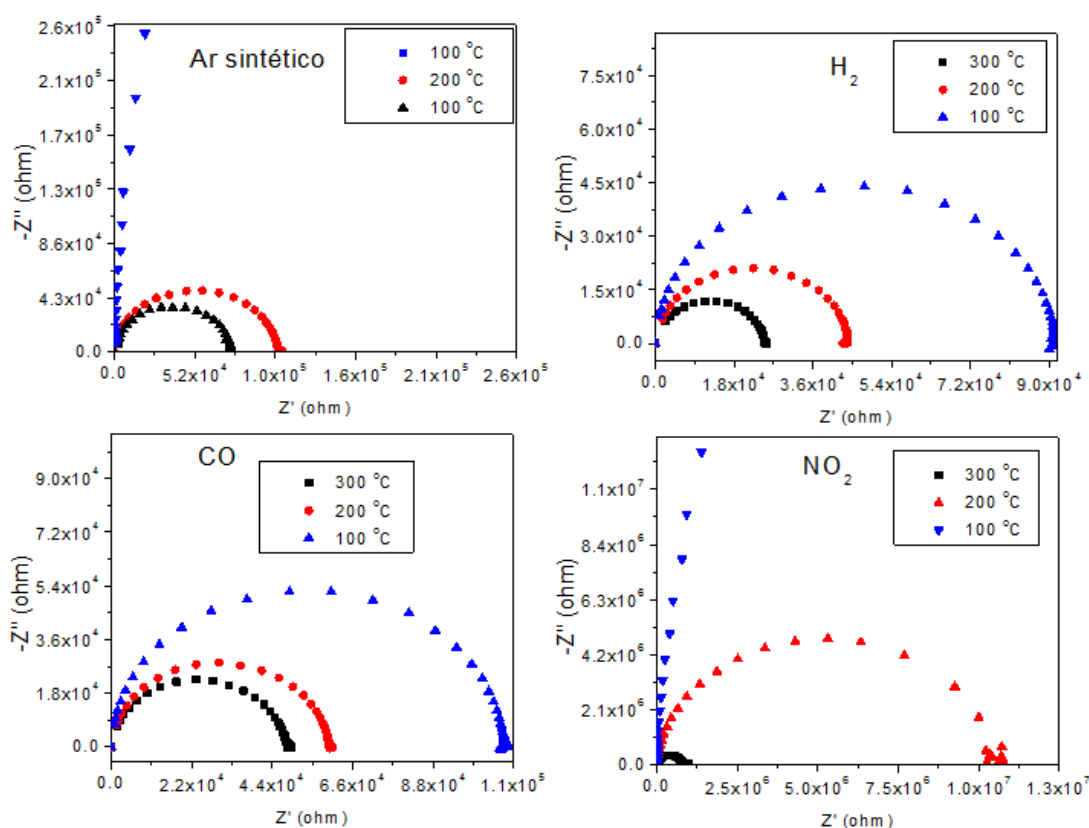
As Figuras 100 a 101 apresentam os resultados observados para as medidas de EIS para os materiais modificados com Ag, em forma de discos e fitas, respectivamente.

Figura 100: Espectroscopia de impedância, para as amostras de fitas modificadas com Ag, em atmosfera de: a) ar sintético b)  $\text{H}_2$  50 ppm c)  $\text{CO}$  50 ppm d)  $\text{NO}_2$  50 ppm



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 101: Espectroscopia de impedância, para as amostras de fitas modificadas com Ag, em atmosfera de: a) ar sintético b)  $H_2$  50 ppm c)  $CO$  50 ppm d)  $NO_2$  50 ppm



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

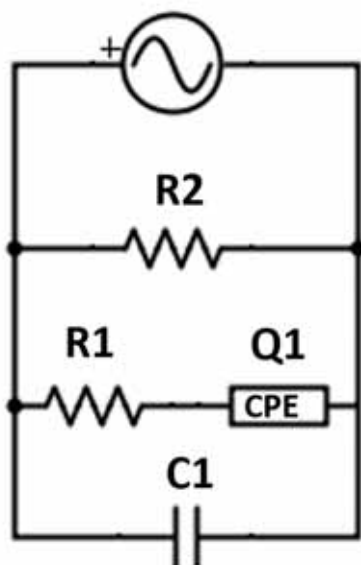
Observou-se nos resultados das análises em estruturas em forma de discos modificadas com Ag um comportamento bem distinto do apresentado pelas estruturas puras ou modificadas com Pd, apresentando dois semicírculos distintos, em todas as atmosferas testadas. Isso sugere que a adição de Ag mudou fundamentalmente o processo de condução, de forma que um novo processo de relaxamento pode ser detectado.

Tanto as estruturas em forma de discos quanto as em formas de fitas apresentaram resistividade muito maior (2 a 3 ordens de grandeza para as estruturas em forma de discos e 1 a 2 ordens de grandeza para as estruturas em forma de fitas, dependendo da atmosfera) que as estruturas não modificadas, novamente indicando um forte efeito eletrônico na disponibilidade e mobilidade dos pares eletrônicos.

O modelo do circuito equivalente proposto para essas medidas está esquematizado na Figura 102, assim como as constantes estão indicadas na

Tabela 7. Devido a instabilidade nas medidas de corrente para as condições de exposição a CO e NO<sub>2</sub>, apenas as amostras em condições de H<sub>2</sub> e ar sintético foram simuladas nesse modelo (Figura 103 e Figura 104).

Figura 102: Circuito equivalente proposto para as análises de EIS realizadas nas estruturas de SnO em formas de discos modificados com Ag.

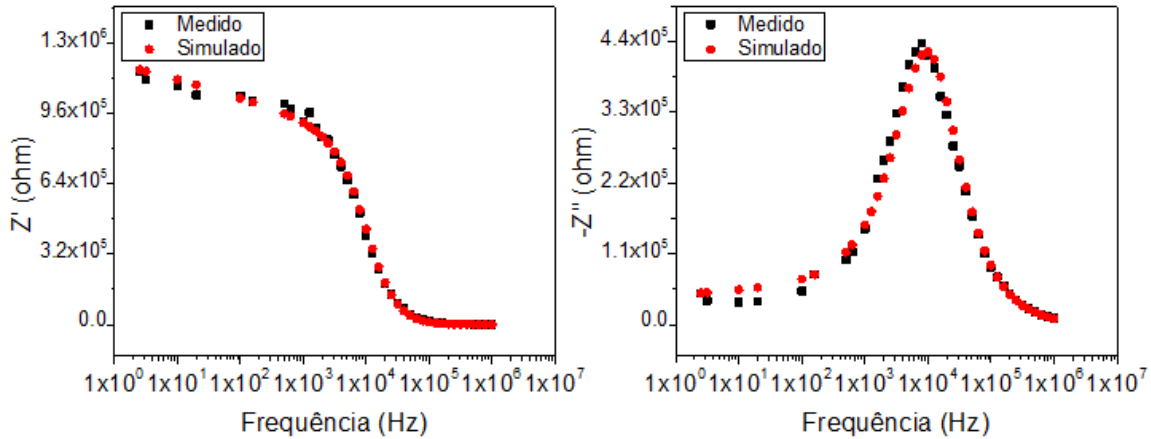


Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Tabela 7: Constantes dos elementos do circuito para o circuito equivalente proposto para as análises de EIS realizadas nas estruturas de SnO em formas de discos modificados com Ag.

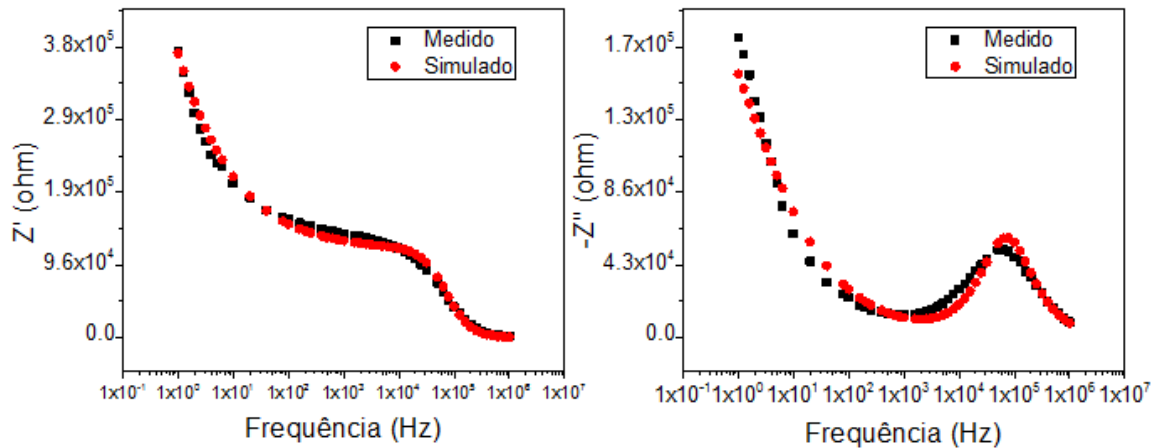
| Gás      | Ar sintético          | H <sub>2</sub>        |
|----------|-----------------------|-----------------------|
| T(°C)    | 200                   | 300                   |
| R1       | $1,5 \cdot 10^6$      | $1,15 \cdot 10^6$     |
| Q1       | $1,1 \cdot 10^{-7}$   | $8,86 \cdot 10^{-7}$  |
| $\phi$   | 0,47                  | 0,47                  |
| R2       | $6,20 \cdot 10^7$     | $1,30 \cdot 10^5$     |
| C1       | $1,62 \cdot 10^{-11}$ | $1,82 \cdot 10^{-11}$ |
| $\chi^2$ | $3,01 \cdot 10^{-3}$  | $1,30 \cdot 10^{-2}$  |

Figura 103: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de discos modificadas com Ag, para atmosfera de ar sintético a 200 °C.



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 104: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de discos modificadas com Ag, para atmosfera de ar sintético a 200 °C.



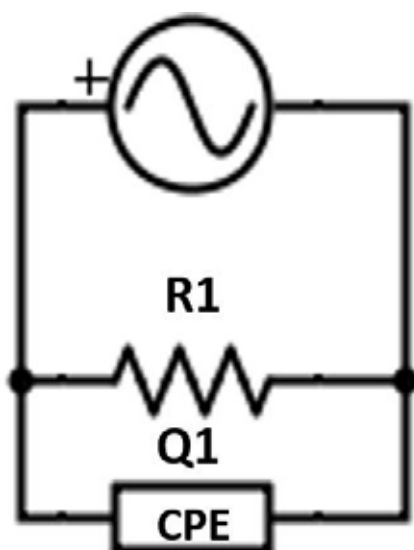
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

A modificação com Ag fez com que dois resistores em paralelo pudessem ser propostos, para explicar os dois processos de relaxamento observados. Outros tipos de análises precisam ser realizadas para elucidar qual a origem do efeito observado, seja ele de natureza morfológica/estrutural, tais como a criação de estrutura *core-shell* (partícula de metal recobertas por óxido) ou a criação de defeitos

substitucionais ou intersticiais de íons de Ag na rede cristalina; ou apenas modificações nas bandas energéticas. Essas análises estão propostas na seção 6 deste trabalho.

A Figura 105, apresenta o circuito equivalente proposto para as estruturas em forma de fitas modificadas com Ag. O aspecto de semicírculo achatado observado indicou que o modelo mais apropriado para o circuito equivalente é o RQ, assim como as amostras puras e modificadas com Pd. Os valores das constantes dos elementos estão na Tabela 8. Esses modelos foram utilizados para a simulação das curvas dos componentes da impedância e os resultados podem ser observados nas Figuras 106 a 109.

Figura 105: Circuito equivalente proposto para as análises de EIS realizadas nas estruturas de SnO em formas de fitas modificadas com Ag.

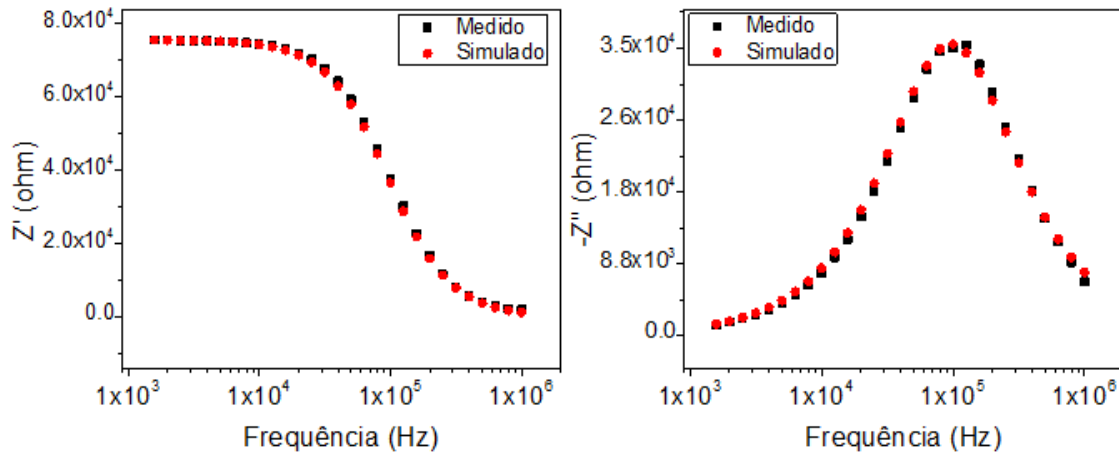


Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Tabela 8: Constantes dos elementos do circuito para o circuito equivalente proposto para as análises de EIS realizadas nas estruturas de SnO em formas de fitas modificadas com Ag.

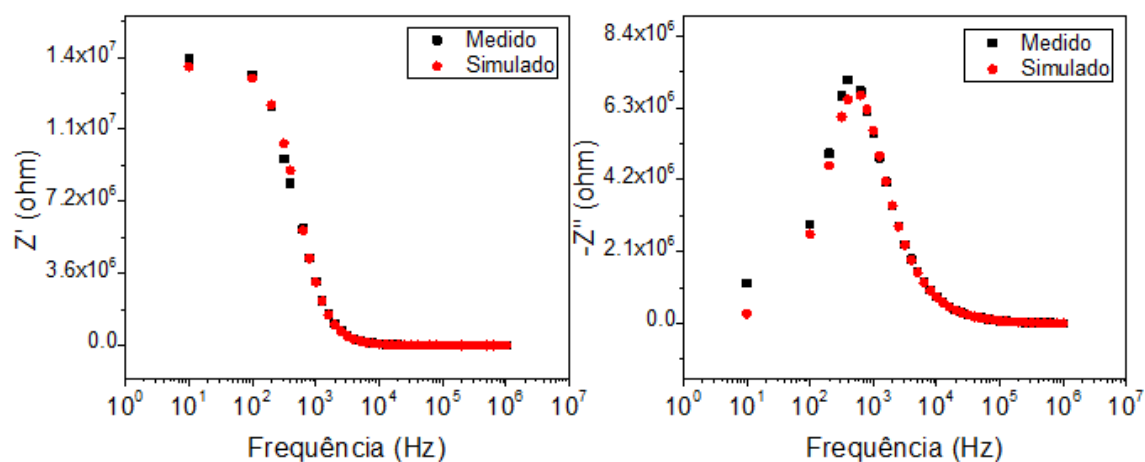
| Gás      | Ar sintético    | NO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub>  | CO              |
|----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| T ( °C)  | 200             | 200             | 300             | 100             |
| R1 (ohm) | $7,56.10^4$     | $1,00.10^7$     | $1.65.10^4$     | $1,39.10^7$     |
| Q1 (S)   | $3.52.10^{-11}$ | $2,78.10^{-11}$ | $1,11.10^{-10}$ | $2,53.10^{-11}$ |
| $\Phi$   | 0,96            | 0,97            | 0.89            | 0,98            |
| $\chi^2$ | $2,26.10^{-3}$  | $2,01.10^{-3}$  | $1,82.10^{-3}$  | $9,48.10^{-2}$  |

Figura 106: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de fitas modificadas com Ag, para atmosfera de ar sintético a 200 °C



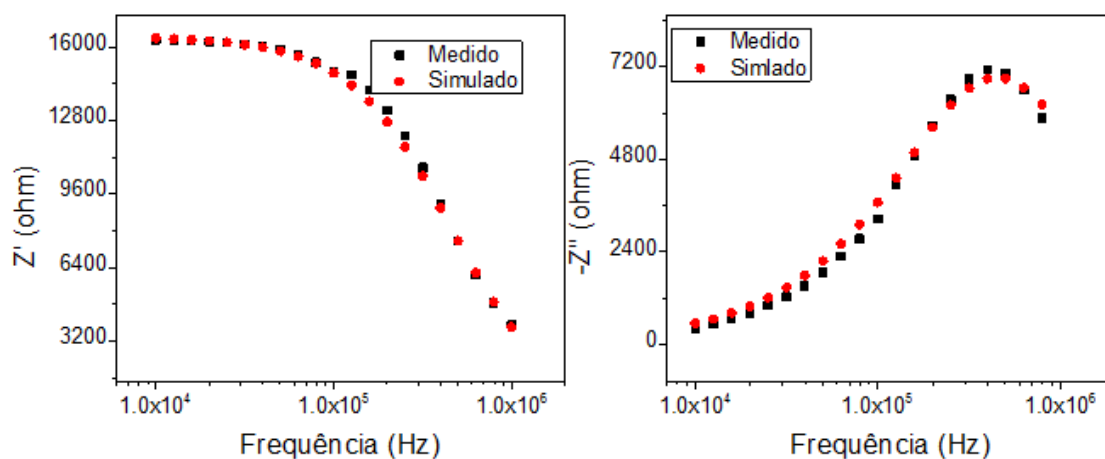
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 107: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de fitas modificadas com Ag, para atmosfera de CO (50 ppm) a 200 °C



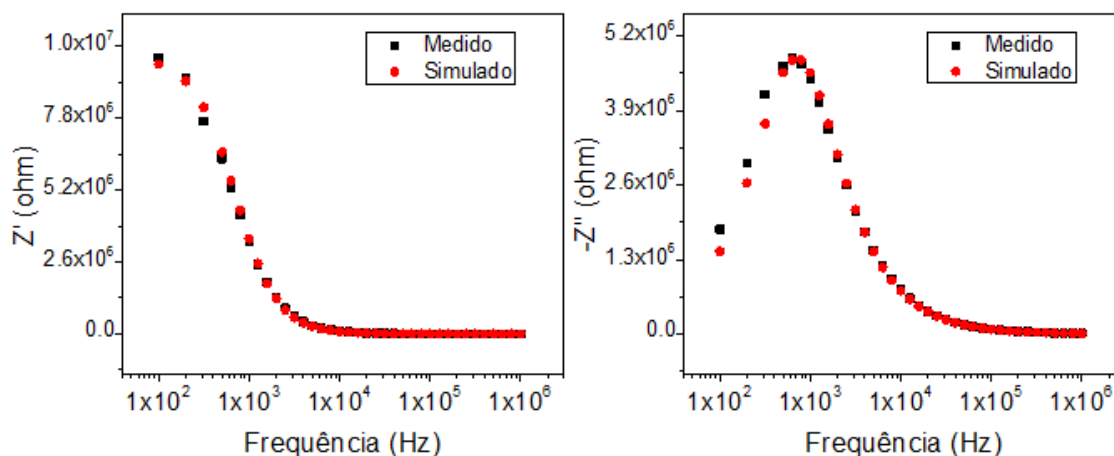
Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 108: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de fitas modificadas com Ag, para atmosfera de  $H_2$  (50 ppm) a 300 °C



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

Figura 109: Valores experimentais (preto) e simulados (vermelho) para o termo real (a) e imaginário (b) da impedância em função da frequência, para as medidas realizadas para as estruturas em forma de discos modificadas com Ag, para atmosfera de NO<sub>2</sub> (50 ppm) a 200 °C



Fonte: Elaboração do autor desse trabalho

As fitas modificadas com Ag apresentaram maior valor para R1 em todas as condições medidas quando comparadas as estruturas não modificadas, o que sugere um forte efeito de sensibilização eletrônica. Essa diferença foi de cerca de 10 vezes em ar, 8 vezes para NO<sub>2</sub> (a diminuição na diferença pode ser atribuída ao maior aumento na resistividade provocada pela menor sensibilidade das estruturas modificada com Ag, que resulta em um aumento mais significativo na estrutura não modificada) e 4 vezes H<sub>2</sub> (novamente, a diminuição da diferença pode ser atribuída a maior sensibilidade para as estruturas modificadas com Ag, de forma que a maior diminuição acontece nas estruturas modificadas). Na atmosfera de CO, as estruturas modificadas com Ag apresentaram resistência de R1 cerca de 38 vezes maior que as estruturas puras. Por conta das evidências apresentadas na seção 4.2 (as fitas decoradas com Ag possuem sensibilidade um pouco maior que as não modificadas), podemos atribuir esse comportamento anormal ao tempo de recuperação: as fitas poderiam não estar completamente estabilizadas no momento dessa medida, uma vez que a medida para CO (100 °C) foi seguida da medida para NO<sub>2</sub>.

## 5 CONCLUSÕES

As nanoestruturas de SnO em formas de discos e fitas foram sintetizadas com sucesso por meio da redução carbotérmica. Dispersões de nanopartículas metálicas de Pd e Pt com diâmetro médio inferior a 20 nm e de Ag com diâmetro médio inferior a 100 nm foram sintetizadas por meio da redução poliol utilizando-se PVP como aditivo. As estruturas de SnO foram decoradas utilizando-se as dispersões de nanopartículas metálicas e tratamento térmico na presença de O<sub>2</sub>. Observou-se por meio de FEG-SEM e HR-TEM que as partículas são depositadas de maneira dispersa sobre a superfície dos óxidos, mas ainda se encontram na fase metálica.

As respostas sensoras dos materiais puros e modificados, monitorados em função da resistência elétrica indicaram que a modificação com Pd aumenta a sensibilidade para a detecção do gás H<sub>2</sub> enquanto a modificação com Ag diminui a temperatura de sensibilidade máxima para a detecção deste gás de 300 °C para 150 °C. Mediante a sensibilidade para o gás CO, as estruturas modificadas apresentaram sensibilidade significadamente aumentada em temperaturas inferiores a 200°C. Para explicar esses resultados, foram propostos modelos de sensibilização química (materiais modificados com Pd e Pt, para os gases CO e H<sub>2</sub>) e sensibilização eletrônica (materiais modificados com Ag e Pt). A caracterização por espectroscopia de impedância colaborou com esses resultados, indicando que os processos de transporte de carga são alterados por ambos os efeitos.

## 6 ETAPAS FUTURAS

Alguns pontos não foram abordados nesse trabalho, e merecem investigação aprofundada em trabalhos futuros. Dentre eles, podemos citar:

- Estudar a resposta sensora para materiais com diferentes quantidades dos modificadores;
- Caracterizações por Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS) e Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV) na presença e ausência dos gases detectados para melhor elucidação do efeito provocado pelos catalisadores;
- A realização de espectroscopia de impedância em baixas frequências para aprofundar o modelo do transporte de carga nesses materiais.

## REFERÊNCIAS

---

- 1 HEALTH AND SAFETY EXECUTIVE. **EH40/2005 workplace exposure limits:** containing the list of workplace exposure limits for use with the control of substances hazardous to health regulations (as amended). Norwich, 2011. Disponível em: <[http://www.hseni.gov.uk/eh40\\_2005.pdf](http://www.hseni.gov.uk/eh40_2005.pdf)>. Acesso em: 1 jan. 2015.
- 2 GURLO, A.; BARSAN, N.; WEIMAR, U. Gas sensors based on semiconducting metal oxides. In: FIERRO, J. L. G. **Metal oxides:** chemistry and applications. New York: Taylor & Francis, 2006. Chap. 22, p. 683-738.
- 3 RAMGIR, N. S.; YANG, Y.; ZACHARIAS, M. Nanowire-based sensors. **Small**, v. 6, n. 16, p. 1705-1722, 2010.
- 4 VAN HIEU, N. et al. Preparing large-scale WO<sub>3</sub> nanowire-like structure for high sensitivity NH<sub>3</sub> gas sensor through a simple route. **Current Applied Physics**, v. 11, n. 3, p. 657-661, May 2011.
- 5 CHENG, Y. et al. Characterizing individual SnO<sub>2</sub> nanobelt field-effect transistors and their intrinsic responses to hydrogen and ambient gases. **Materials Chemistry and Physics**, v. 137, n. 1, p. 372-380, Nov. 2012.
- 6 SINGH, N.; GUPTA, R. K.; LEE, P. S. Gold-nanoparticle-functionalized In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires as CO gas sensors with a significant enhancement in response. **ACS Applied Materials Interfaces**, v. 3, n. 7, p. 2246-2252, 2011.
- 7 QIN, Y. et al. Hierarchically porous CuO hollow spheres fabricated via a one-pot template-free method for high-performance gas sensors. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 22, p. 11994-12000, 2012.
- 8 ZHANG, H. et al. Self-assembly fabrication of 3D flower-like ZnO hierarchical nanostructures and their gas sensing properties. **CrystEngComm**, v. 14, n. 5, p. 1775-1782, 2012.
- 9 KIM, I. D. et al. Ultrasensitive chemiresistors based on electrospun TiO<sub>2</sub> nanofibers. **Nano Letters**, v. 6, n. 9, p. 2009-2013, 2006.
- 10 McALERR J. F. et al. Tin dioxide gas sensors. **Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions**, v. 177, p. 441-457, 1998.
- 11 TRUNG D. et al. Effective decoration of Pd nanoparticles on the surface of SnO<sub>2</sub> nanowires for enhancement of CO gas-sensing performance. **Journal of Hazardous Materials**, v. 265, n. 1, p. 124-132, 2014.
- 12 SUMAN, P. H. et al. Giant chemo-resistance of SnO disk-like structures. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 186, p. 103-108, Sept. 2013.

- 
- 13 ORLANDI, M. O. **Síntese e caracterização de nanoestruturas à base de SnO<sub>2</sub>**. 2006. 101 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.
- 14 KOROTCENKOV, G. Gas response control through structural and chemical modification of metal oxide films: state of the art and approaches. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 107, n. 1, p. 209-232, May 2005.
- 15 RUMYANTSEVA, M. N. et al. Dopants in nanocrystalline tin dioxide. **Russian Chemical Bulletin**, v. 52, n. 6, p. 1217-1238, June 2003.
- 16 FRANKE, M. E.; KOPLIN, T. J.; SIMON, U. Metal and metal oxide nanoparticles in chemiresistors: does the nanoscale matter? **Small**, v. 2, n. 3, p. 301-301, Mar. 2006.
- 17 CHOI, S.-W. et al. NO<sub>2</sub>-sensing performance of SnO<sub>2</sub> microrods by functionalization of Ag nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 16, p. 2834-2841, 2013.
- 18 CHAUDHARY, V. A.; MULLA, I. S.; VIJAYAMOHANAN, K. Selective hydrogen sensing properties of surface functionalized tin oxide. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 55, n. 2/3, p. 154-160, 1999.
- 19 YAMAZOE, N.; SAKAI, G.; SHIMANOE, K. Oxide semiconductor gas sensors. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 7, n. 1, p. 63-75, Apr. 2003.
- 20 FRYBERGER, T. B.; SEMANCIK, S. Conductance response of Pd/SnO<sub>2</sub> (110) model gas sensors to H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 2, n. 4, p. 305-309, Oct. 1990.
- 21 VERMA, M. K. Enhanced response of Pd nanoparticle-loaded SnO<sub>2</sub> thin film sensor for H<sub>2</sub> gas. **IEE Sensors Journal**, v. 12, n. 10, p. 2993-2999, 2012.
- 22 KOLMAKOV, A. et al. Enhanced gas sensing by individual SnO<sub>2</sub> nanowires and nanobelts functionalized with Pd catalyst particles. **Nano Letters**, v. 5, n. 4, p. 667-673, Apr. 2005.
- 23 VELTRUSKA, K. et al. CO adsorption on Pd clusters deposited on pyrolytically prepared SnO<sub>2</sub> studied by XPS. **Vacuum**, v. 61, n. 2/4, p. 129-134, May 2001.
- 24 CHO J. et al. Highly sensitive room-temperature CO gas sensors: Pt and Pd nanoparticle-decorated In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> flower-like nanobundles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 26, p. 13204-13208, 2012.
- 25 CHANG, C.-M.; HON, M.-H.; LEU, I.-C. Improvement in CO sensing characteristics by decorating ZnO nanorod arrays with Pd nanoparticles and the related mechanisms. **RSC Advances**, v. 2, n. 6, p. 2469-2475, 2012.

- 
- 26 RELLA, R. et al. Air quality monitoring by means of sol-gel integrated tin oxide thin films. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 58, n. 1/3, p. 283-288, Sept. 1999.
- 27 EPIFANI, M. et al. Synthesis and gas-sensing properties of pd-doped SnO<sub>2</sub> nanocrystals. A case study of a general methodology for doping metal oxide nanocrystals. **Crystal Growth & Design**, v. 8, n. 5, p. 1774-1778, May 2008.
- 28 JIN, Z. et al. A general approach to mesoporous metal oxide microspheres loaded with noble metal nanoparticles. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, n. 26, p. 6406-6410, 2012.
- 29 FASAKI, I. et al. The effect of Au and Pt nanoclusters on the structural and hydrogen sensing properties of SnO<sub>2</sub> thin films. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 4, p. 1109-1113, Dec. 2009.
- 30 SCHWEIZER-BERBERICH, M. et al. The effect of Pt and Pd surface doping on the response of nanocrystalline tin dioxide gas sensors to CO. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 31, n. 1/2, p. 71-75, Feb. 1996.
- 31 KOROTCENKOV, G. et al. Influence of surface Pd doping on gas sensing characteristics of SnO<sub>2</sub> thin films deposited by spray pyrolysis. **Thin Solid Films**, v. 436, n. 1, p. 119-126, July 2003.
- 32 DO DANG, T. et al. Effective decoration of Pd nanoparticles on the surface of SnO<sub>2</sub> nanowires for enhancement of CO gas-sensing performance. **Journal of Hazardous Materials**, v. 265, p. 124-132, Jan. 2014.
- 33 ZHANG, Y. et al. Self-assemblies of Pd nanoparticles on the surfaces of single crystal ZnO nanowires for chemical sensors with enhanced performances. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 27, p. 4701-4706, 2009.
- 34 ZHANG, Y. et al. Decoration of ZnO nanowires with Pt nanoparticles and their improved gas sensing and photocatalytic performance. **Nanotechnology**, v. 21, n. 28, p. 285501/1-285501/7 July 2010. doi:10.1088/0957-4484/21/28/285501.
- 35 BORODKO Y. et al. Spectroscopic study of the thermal degradation of PVP-capped Rh and Pt nanoparticles in H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> environments. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 117-1126, 2010.
- 36 LI, W. et al. Dimers of silver nanospheres: facile synthesis and their use as hot spots for surface-enhanced raman scattering. **Nano Letters**, v. 9, n. 1, p. 485-490, Jan. 2009.
- 37 FIEVET, F. et al. Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and sub-micron size metal particles. **Solid State Ionics**, v. 32/33, p. 198-205, Feb./Mar. 1989.

- 
- 38 SILVERT, P. Y.; HERRERAURBINA, R.; TEKAIAELHSISSEN, K. Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process: mechanism of particle formation. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 2, p. 293-299, Feb. 1997.
- 39 CHEN, L. J.; WAN, C. C.; WANG, Y. Y. Chemical preparation of Pd nanoparticles in room temperature ethylene glycol system and its application to electroless copper deposition. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 297, n. 1, p. 143-150, May 2006.
- 40 XIONG, Y.; XIA, Y. Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of palladium. **Advanced Materials**, v. 19, n. 20, p. 3385-3391, Oct. 2007.
- 41 HE, B. L. et al. Synthesis of size controlled Ag nanoparticles. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 221, n. 1/2, p. 121-126, Nov. 2004.
- 42 BONET, F. et al. Synthesis of monodisperse Au, Pt, Pd, Ru and Ir nanoparticles in ethylene glycol. **Nanostructured Materials**, v. 11, n. 8, p. 1277-1284, Nov. 1999.
- 43 KAN, C. X. et al. Optical studies of polyvinylpyrrolidone reduction effect on free and complex metal ions. **Journal of Materials Research**, v. 20, n. 2, p. 320-324, Feb. 2005.
- 44 ZHANG, Z. T.; ZHAO, B.; HU, L. M. PVP protective mechanism of ultrafine silver powder synthesized by chemical reduction processes. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 121, n. 1, p. 105-110, Jan. 1996.
- 45 BONET, F.; TEKAIA-ELHSISSEN, K.; SARATHY, K. V. Study of interaction of ethylene glycol/PVP phase on noble metal powders prepared by polyol process. **Bulletin of Materials Science**, v. 23, n. 3, p. 165-168, June 2000.
- 46 LI, C. C. et al. Mass synthesis of large, single-crystal Au nanosheets based on a polyol process. **Advanced Functional Materials**, v. 16, n. 1, p. 83-90, Jan. 2006.
- 47 BONET, F. et al. Study of the interaction of ethylene glycol/PVP phase on noble metal powders prepared by glycol process. **Bulk Materials Science**, v. 23, n. 3, p. 165-168, 2000.
- 48 HE, B. L. et al. Synthesis of size controlled Ag nanoparticles. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 221, n. 1/2, p. 121-126, Nov. 1 2004.
- 49 TERANISHI, T.; MIYAKE, M. Size control of palladium nanoparticles and their crystal structures. **Chemistry of Materials**, v. 10, n. 2, p. 594-600, Feb. 1998.
- 50 XIONG, Y. J. et al. Understanding the role of oxidative etching in the polyol synthesis of Pd nanoparticles with uniform shape and size. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 20, p. 7332-7333, May 2005.

---

51 SUMAN P. H. **Caracterização de nanoestruturas de óxido de estanho como sensores de gases**. 2012. 111 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - [Faculdade de Ciência], Universidade Estadual Paulista, [Bauru], 2012.

52 SUMAN, P. H.; ORLANDI, M. O. Influence of processing parameters on nanomaterials synthesis efficiency by a carbothermal reduction process. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, n. 5, p. 2081-2088, May 2011.

53 DOW. **DOW ethylene glycols**: physical proprieties. 2015. Disponível em: <<http://www.dow.com/ethyleneglycol/about/properties.htm>>. Acesso em: 12 jan. 2015.

54 CHEN, L. J.; WAN, C. C.; WANG, Y. Y. Chemical preparation of Pd nanoparticles in room temperature ethylene glycol system and its application to electroless copper deposition. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 297, n. 1, p. 143-150, May 2006.

55 WILEY, B. et al. Polyol synthesis of silver nanoparticles: use of chloride and oxygen to promote the formation of single-crystal, truncated cubes and tetrahedrons. **Nano Letters**, v. 4, n. 9, p. 1733-1739, Sept. 2004.

56 BORODKO, Y. et al. Spectroscopic study of the thermal degradation of PVP-capped Rh and Pt nanoparticles in H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> environments. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 2, p. 1117-1126, Jan. 2010.

57 ROLAND, U.; ROESSNER, F. A new model on the nature of spilt-over hydrogen. **Spillover and Migration of Surface Species on Catalysts**, v. 112, p. 191-200, 1997.

58 MATSUSHIMA, S. et al. Electronic interaction between metal additives and tin dioxide in tin dioxide-based gas sensors. **Japanese Journal of Applied Physics Part 1: Regular Papers, Short Notes & Review Papers**, v. 27, n. 10, p. 1798-1802, Oct. 1988.

59 YAMAZOE, N.; KUROKAWA, Y.; SEIYAMA, T. Effects of additives on semiconductor gas sensors. **Sensors and Actuators**, v. 4, n. 2, p. 283-289, 1983.

60 JANG, B.-H. et al. Selectivity enhancement of SnO<sub>2</sub> nanofiber gas sensors by functionalization with Pt nanocatalysts and manipulation of the operation temperature. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 188, p. 156-168, Nov. 2013.

61 KISS, G. et al. CO sensitivity of the PtO/SnO<sub>2</sub> and PdO/SnO<sub>2</sub> layer structures: Kelvin probe and XPS analysis. **Thin Solid Films**, v. 436, n. 1, p. 115-118, July 2003.

- 
- 62 SCHIERBAUM, K. D. et al. Conductance, work function and catalytic activity of SnO<sub>2</sub>-based gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 3, n. 3, p. 205-214, Mar. 1991.
- 63 GRUENE, P. et al. The adsorption of CO on group 10 (Ni, Pd, Pt) transition-metal clusters. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 40, p. 6144-6149, 2008.
- 64 VELTRUSKA, K. et al. CO adsorption on Pd clusters deposited on pyrolytically prepared SnO<sub>2</sub> studied by XPS. **Vacuum**, v. 61, n. 2/4, p. 129-134, May 2001.
- 65 SCHWEIZER-BERBERICH, M. et al. The effect of Pt and Pd surface doping on the response of nanocrystalline tin dioxide gas sensors to CO. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 31, n. 1/2, p. 71-75, Feb. 1996.
- 66 JIN, M. et al. Synthesis of Pd nanocrystals enclosed by {100} facets and with sizes < 10 nm for application in CO oxidation. **Nano Research**, v. 4, n. 1, p. 83-91, Jan. 2011.
- 67 JENSEN, R. et al. Self-sustained carbon monoxide oxidation oscillations on size-selected platinum nanoparticles at atmospheric pressure. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 8, p. 2698-2702, 2013.
- 68 KOROTCENKOV, B. K. et al. Gas sensing properties of SnO<sub>2</sub> thin films modified by Ag nanoclusters synthesized by SILD method. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, v. 5, p. 183-186, 2011.
- 69 MARCUS, P.; MANSFELD, F. (Ed.). **Analytical methods in corrosion science and engineering**. New York: CRC Press, 2005. 505 p.
- 70 CATHEY, J. **Electronic devices and circuits**. 2nd ed. New York: McGraw, 2005. 310 p.
- 71 BRUG, G. J. et al. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 176, n. 1/2, p. 275-295, 1984.
- 72 ABOUZARI, M. R. S. et al. On the physical interpretation of constant phase elements. **Solid State Ionics**, v. 180, n. 14/16, p. 922-927, June 2009.